

ÜBER DEN EINFLUSS VON
WASSER UND WÄSSRIGEN LÖSUNGEN
AUF DIE ZERFALLSTABILITÄT AUS-
GEWÄHLTER PELITISCHER SEDIMEN-
TE DER UNTERKREIDE IN SÜDOST-
NIEDERSACHSEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Geowissenschaften
der Ludwig-Maximilians-Universität
zu München

vorgelegt von
Joseph Mederer
aus Fürstenfeldbruck

München 1985

ÜBER DEN EINFLUSS VON
WASSER UND WÄSSRIGEN LÖSUNGEN
AUF DIE ZERFALLSTABILITÄT AUS-
GEWÄHLTER PELITISCHER SEDIMEN-
TE DER UNTERKREIDE IN SÜDOST-
NIEDERSACHSEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Geowissenschaften
der Ludwig-Maximilians-Universität
zu München

vorgelegt von
Joseph Mederer
aus Fürstenfeldbruck

München 1985

1. Berichterstatter: Prof.Dr.D.D.Klemm
2. Berichterstatter: Priv.Doiz.Dr.habil.R.Snethlage
3. Berichterstatter: Prof.Dr.F.J.Eckhardt

Tag der mündlichen Prüfung: 25.2.1986

Tag der Abgabe:

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung	1
1.1	Vorwort	1
1.2	Darstellung der Aufgabe und Kurzfassung der Ergebnisse	4
1.3	Theoretische Grundlagen	11
1.3.1	Zusammenstellung der wichtigsten Bindungsarten in den untersuchten pelitischen Sedimenten der Unterkreide	12
1.3.2	Die Verkieselung (SiO_2 -Bindung)	15
1.3.3	Silikat-Aluminat-Bindungen	17
1.3.4	Karbonatbindungen	17
1.3.5	Metalloxid-Bindungen	18
1.3.6	H_2O -Kontakte	19
1.3.6.1	Die feste Wasserhülle (HELMHOLTZ-Lage)	20
1.3.6.2	Die diffuse Doppelschicht	21
1.3.6.3	Das freie Porenwasser	22
1.3.7	Tonmineralbindungen	23
1.3.7.1	Kationenkontakte	27
1.3.7.2	Mineralkontakte	28
1.3.8	Das Mikrogefüge	28
1.3.9	Einfluß organischer Substanz	31
2.	Untersuchungsmethoden und Analytik	31
2.1	Am Aufbau der Zerfallstabilität beteiligte petrographische Parameter (unter Angabe der Analysenmethode)	31
2.2	Probenbeschreibung und stratigraphische Lage	34
2.3	Einzelanalytik (Methodik und Ergebnisse)	37
2.3.1	Karbonatanalyse	37
2.3.2	Röntgendiffraktometrische Mineralbestimmung	37
2.3.3	Bestimmung der Gesamtaustauschkapazität (KAK), der austauschbaren Kationen (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) und des Chloridgehaltes	39
2.3.4	pH-Wert	42
2.3.5	Bestimmung des Anteils an organischem Kohlenstoff (C_{org})	42
2.3.6	Korngrößenverteilung	42

2.3.6.1	Korngrößenverteilung nach "Ultraschallmethode"	43
2.3.6.2	Korngrößenverteilung nach "bodenkundlicher Methode"	43
2.3.7	Röntgenfluoreszenzanalytik (RFA)	43
2.3.8	Dünnschliffuntersuchungen	43
2.3.9	Elektronenmikroskopie (REM) und Bestimmung der Elementverteilung	52
2.3.10	Hydrochemische Analytik	63
2.3.11	Natürlicher Wassergehalt	64
3.	Untersuchungen der Zerfallstabilität	65
3.1	Methodik	65
3.2	Ergebnisse der Zerfallversuche in Wasser	67
3.3	Ergebnisse der Zerfallversuche in wässrigen Lösungen	77
4.	Statistische Auswertung der Untersuchungsergebnisse	92
4.1	Mittelwert und Vertrauensgrenzen	92
4.2	Berechnung nach der SPEARMAN-Rangkorrelation	94
4.3	Korrelation von Einzelparametern gegen die Rangfolge des Zerfalls (F_{KT})	95
4.4	R-Faktorenanalyse	103
5.	Zusammenfassung der Ergebnisse der Zerfallversuche	111
6.	Einfluß der Ergebnisse auf andere geowissenschaftliche Fragestellungen	126
6.1	Zur Verwitterungsforschung bei Naturwerksteinen	126
6.2	Bodenmelioration	131
6.3	Aufbereitung keramischer Rohstoffe	135
6.4	Ingenieurgeologie	137
7.	Literaturverzeichnis	141

Anlagen

- Lage der Probennahmepunkte	Anl. 1
- Mineralverteilung	Anl. 2
- Kationenaustauschkapazität (KAK)-austauschbare Kationen (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+)-pH-Wert-	

Chloridanteil (Cl^-)-organischer Kohlenstoff (C_{org})-natürlicher Wassergehalt (w_n)	Anl. 3
- Korngrößenverteilung	Anl. 4
- Röntgenfluoreszenzanalyse	Anl. 5
- Zerfallversuche in H_2O	Anl. 6
- Zerfallversuche/Sonderproben	Anl. 7
- pH-Wert, Leitfähigkeit der Lösung	Anl. 8
- Vergleich Austauschbare Kationen (aK) : Kationengesamtanteil	Anl. 9
- Bestimmung der optimalen Wichtungsfaktoren f_x für die Berechnung der Gesamtbindungsstärke M aus den Einzelbindungstypen ($v_{\text{SiO}_2}, K_{\text{Zem}}, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{C}_{\text{org}}$) bei linearer Korrelation gegen die Rangfolgenzahl F_{KT} des Zerfalls	Anl.10
- Verzeichnis der Gesteinsproben	Anl.11

Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 1	Ergebnisse der Zerfallversuche (Kurventypen)	6
Abb. 2	Gesamtbindungsstärke M	10
Abb. 3	Vergleich der linearen Größenordnungen (Analysenmethoden - Größe von Ionen, Hydratschichten, Mineralen und Mineralaggregaten - Mikrogefügebestandteile)	14
Abb. 4	Löslichkeit von SiO_2 -Gel, Calcit und Al-hydroxid in Abhängigkeit vom pH-Wert (nach KRAUSKOPF 1956)	16
Abb. 5	Kontaktarten am Beispiel von Tonmineralen (Hydratschichten)	19
Abb. 6	Aufbau der Hydrathülle (nach YARIV&CROSS 1979)	21
Abb. 7	Struktur der wichtigsten Tonmineraltypen	25
Abb. 8	Schematische Darstellung von Austauschvorgängen an "aktiven" Tonmineralflächen (nach YARIV&CROSS 1979)	27
Abb. 9	Einfluß der Salinität auf die Gefügeausbildung (nach SCHENK 1983)	29

Abb.10	Ordnungen im Mikrogefüge (nach YONG&WARKEN-TIEN 1975)	30
Abb.11	Am Aufbau der Zerfallstabilität beteiligte petrographische Parameter (unter Angabe der Analysenmethode)	33
Abb.12	Stratigraphische und fazielle Einstufung der Proben (Lfd.Nr. 1-78)	36
Abb.13	Korrelation von $KAK_{theor.}$ gegen $KAK_{gemessen}$	40
Abb.14	Teufenabhängigkeit der Na^{+} -, Cl^{-} - und SO_4^{2-} -Werte (geordnet nach lfd.Probennummer und den Einzelaufschlüssen s. Anl.11)	41
Abb.15	Dünnschliffbild einer Albprobe (Nr.3) (kryptokristalline, smektitisch-illitische Tonmatrix mit Quarz und Calcitdetritus und Pyritaggregaten)	45
Abb.16	Dünnschliffbild einer Albprobe (Nr.7) (Glaukonitkorn, detritischer Quarz und Calcit und Pyrit in kryptokristalliner Matrix)	47
Abb.17	Dünnschliffbild einer Albprobe (Nr.34) (Aggregate kugeliger Himbeerpyprite)	48
Abb.18	Dünnschliffbild einer Albprobe (Nr.45) (Fossilreicher, mergeliger Mittelalbtone mit planktonischen Foraminiferen -Hedbergellen- und dem Querschnitt eines Seeigelstachels)	48
Abb.19	Dünnschliffbild einer Aptprobe (detritische Calcitkomponenten und Mikrofossilien -planktonische Foraminiferen- in kaolinitisch-illitischer Matrix)	49
Abb.20	Dünnschliffbild einer Barremeprobe (Nr.52) (detritische Quarze und Pyrit in kaolinitisch-illitischer, kryptokristalliner Matrix)	50
Abb.21	Dünnschliffbild einer Barremeprobe (Nr.54) (detritische Quarze, Glaukonit, Glimmerblättchen und viel Pyrit in kryptokristalliner, kaolinitisch-illitischer Matrix)	51
Abb.22	REM-Aufnahme Unterlössalbtone (smektitisch-illitische Tonmineralblätter in Kartenhausgefüge und Parallelgefüge mit verkieselten Bereichen)	54

Abb.23	REM-Aufnahme Unteralbtonstein (zeolithisierter, calcitischer Fossilrest in smek- titisch-illitischer Matrix mit Calcitinkrusta- tionen)	55
Abb.24	REM-Aufnahme Mittelalbtonstein (Karbonatdetritus-Fossilien (<i>Watznaueria barnesae</i>) und Matrixzement mit deutlichem Aufwachsen von Calcitkristallen in Smektit-Illit-Ton)	56
Abb.25	REM-Aufnahme Mittelalbtonstein (lockere Wabe aus Smektit- und Illitblättern mit an den Kanten aufgewachsenen Kieselschnüren)	57
Abb.26	REM-Aufnahme Mittelalbtonstein (Aggregat einzelner Smektit- und Illitblätter mit deutlicher Ausbildung von Fläche-Kante- Kontakten)	57
Abb.27	REM-Aufnahme Apttonstein (Verwachsung von Calcit und kaolinitisch-illi- tischen Tonblättern am Rande einer Pore)	58
Abb.28	REM-Aufnahme Barremetonstein (parallele Einregelung, Fläche-Fläche-Kontakte einzelner Kaolinit- und Illitblätter)	59
Abb.29	REM-Aufnahme Wealdentonstein (Fläche-Fläche- und Kante-Kante-Kontakte in einem zusammengedrückten Bereich parallel eingeregelter Kaolinit- und Illittonmineralblätter)	60
Abb.30	Elementverteilung an der Oberfläche eines Smektit- büschels einer Mittelalbprobe	61
Abb.31	Elementverteilung an der Mineralkante eines Smektitblattes einer Unteralbprobe	62
Abb.32	Elementverteilung an der Mineralkante eines Illites	63
Abb.33	Versuchsaufbau für Zerfallversuche	65
Abb.34	Zerfallversuch (H ₂ O) Proben 1-23 (Einzelkurven)	68
Abb.35	Zerfallversuch (H ₂ O) Proben 24-40 (Einzelkurven)	70
Abb.36	Zerfallversuch (H ₂ O) Proben 41-53 (Einzelkurven)	72
Abb.37	Zerfallversuch (H ₂ O) Proben 54-65 (Einzelkurven)	73
Abb.38	Zerfallversuch (H ₂ O) Proben 66-71 (Einzelkurven)	74
Abb.39	Zerfallversuch (H ₂ O) Proben 72-78 (Einzelkurven)	76

Abb.40	Zerfallversuch Sonderproben, Proben-Nr.12 (Einzelkurven)	79
Abb.41	Zerfallversuch Sonderproben, Proben-Nr.15 (Einzelkurven)	80
Abb.42	Zerfallversuch Sonderproben, Proben-Nr.20 (Einzelkurven)	82
Abb.43	Zerfallversuch Sonderproben, Proben-Nr.23 (Einzelkurven)	83
Abb.44	Zerfallversuch Sonderproben, Proben-Nr.38 (Einzelkurven)	85
Abb.45	Zerfallversuch Sonderproben, Proben-Nr.52 (Einzelkurven)	86
Abb.46	Zerfallversuch Sonderproben, Proben-Nr.57 (Einzelkurven)	88
Abb.47	Zerfallversuch Sonderproben, Proben-Nr.59 (Einzelkurven)	89
Abb.48	Zerfallversuch Sonderproben, Proben-Nr.64 (Einzelkurven)	90
Abb.49	Zerfallversuch Sonderproben, Proben-Nr.74 (Einzelkurven)	91
Abb.50	Korrelation der Verkiezelung (V_{SiO_2}) gegen Rangfolge des Zerfalls (F_{KT})	96
Abb.51	Korrelation des Karbonatzementes (K_{Zem}) gegen F_{KT}	98
Abb.52	Korrelation der austauschbaren Na^+ -Ionen gegen F_{KT}	98
Abb.53	Korrelation der austauschbaren K^+ -Ionen gegen F_{KT}	99
Abb.54	Korrelation des C_{org} gegen F_{KT}	100
Abb.55	Korrelation der KAK gegen F_{KT}	101
Abb.56	Korrelation der Einzelbindungsstärkensumme M gegen F_{KT}	102
Abb.57	Gruppeneinteilung nach R-Faktorenanalyse	105
Abb.58	Vier Zerfallkurventypen als Ergebnis der Zerfallversuche	112
Abb.59	Darstellung des quantitativen Anteiles der Einzelbindungstypen an der Gesamtbindungs- stärke M	124

Abb.60	Gesamtbindungsstärke M (berechnet als Summe der Einzelbindungstypen und geordnet nach sinkender Zerfallstabilität wie in den Zerfallversuchen bestimmt)	125
Abb.61	Ergebnisse der einaxialen Scherversuche (nach ANGUELOV et al. 1983)	138

Verzeichnis der Tabellen

Tab. 1	Die wichtigsten in den untersuchten Tonsteinen auftretenden Ionen (oxidische Bindung)	13
Tab. 2	Löslichkeitsprodukte wichtiger Verbindungen (nach HOLLEMANN&WIBERG 1976)	15
Tab. 3	Darstellung der Porenwasserarten (nach DIETRICH 1981)	23
Tab. 4	Einteilung der Tonminerale mit Schichtstruktur (abgeändert nach SCHEFFER&SCHACHTSCHABEL 1976)	24
Tab. 5	Chemische Zusammensetzung (M.%) einiger Tonminerale (abgeändert nach SCHEFFER&SCHACHTSCHABEL 1976)	24
Tab. 6	Haupttypen von Mikrostrukturen (nach SERGEJEV 1980)	29
Tab. 7	Korrelationsmatrix der R-Faktorenanalyse (nach DAVIS 1973)	106
Tab. 8	Bindungsarten in den stabilsten Proben der Zerfallversuche (Zerfallkurventyp 1)	118
Tab. 9	Bindungsarten in den stabilen Proben der Zerfallversuche (Zerfallkurventyp 2)	119
Tab.10	Bindungsarten in den instabilen Proben der Zerfallversuche (Zerfallkurventyp 3)	121
Tab.11	Bindungsarten in den instabilsten Proben der Zerfallversuche (Zerfallkurventyp 4)	123

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

A	: Angström (10^{-8} cm)
AAS	: Atomabsorptionsspektrographie
aK	: austauschbares Kation
atb.Katio.	: austauschbares Einzelkation
ATM	: aufweitbare, aktive Tonminerale (Smektit, Vermiculit, Wechsellagerungsminerale)
BGR	: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover
$\text{Ca}_{\text{aK}}^{2+}$	: Calciumion, austauschbar (meq/100g)
Cc	: Calcit
Chl.	: Chloritmineral
Cl^-	: Chloridgehalt (meq/100g)
C_{org}	: organischer Kohlenstoff (nach LECO-Methode, M.%)
DS	: Dünnschliffmikroskopie
F_{KT}	: Rangfolgenziffer der in den 4 "Zerfallkurventypen" behandelten Proben, geordnet nach ihrer Zerfall- stabilität (102 = stabilste, 146 = instabilste Probe)
GOK	: Geländeoberkante
G_x	: Probenmasse bei Zerfallversuchen (in g) G_0 = Anfangsmasse, G_1 = Rückstandsmasse nach 1 Stunde usw.
I/Gl	: Illit-/Glimmergruppe
Kaol	: Kaolinit
KAK	: Kationenaustauschkapazität
K_{aK}^+	: Kaliumion, austauschbar (meq/100g)
KG	: Korngröße
KGv	: Korngrößenverteilung
Klin	: Klinoptilolith
KT	: Zerfallkurventyp
KT-Nr.	: Nummerierung der Proben lfd.Nr.1-78 zur statisti- schen Bearbeitung (Nr.102-146, s. Anl.11)
K_{Zem}	: Karbonatzementkomponente, Anteil als Bindungsart (M.%)
LOI	: Glühverlust
M	: Summe der Einzelbindungsstärken
$\text{Mg}_{\text{aK}}^{2+}$	: Magnesiumion, austauschbar (meq/100g)
Na_{aK}^+	: Natriumion, austauschbar (meq/100g)

NLFB	: Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung, Hannover
pH-Wert	: negativer, dekadischer Logarithmus der Wasserstoff- ionenkonzentration
PW	: Porenwasser
Py	: Pyrit
Qz	: Quarz
RDA	: röntgendiffraktometrische Analyse
REM	: Rasterelektronenmikroskopie
RFA	: Röntgenfluoreszenzanalytik
σ	: Normalspannung (MPa)
SF	: Strukturfaktor
Sm	: Detergentium (Pril)
t_x	: Versuchsdauer Zerfallversuche (std.)
τ	: Scherspannung (MPa)
V_{SiO_2}	: amorphe Kieselsäure (Verkieselung als Bindungsart)
w_n	: natürlicher Wassergehalt
Z	: Zerfallsklasse (1 = stabilste, 12 = instabilste Probe der Zerfallversuche)

Danksagung:

Mein besonderer Dank gilt folgenden Personen und Institutionen, die es ermöglicht haben, daß die vorliegende Arbeit, in der viele geowissenschaftliche Fachgebiete tangiert wurden, abgeschlossen werden konnte:

- Herrn Prof.Dr.D.D.Klemm (Geowissenschaftliches Institut der Ludwig-Maximilians-Universität, München) und Herrn Priv.Doz. Dr.habil.R.Snethlage (Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, München), für deren wissenschaftlichen und menschlichen Beitrag, besonders wenn zu kurzfristig angesetzten Besprechungen wichtige Probleme diskutiert werden konnten.
- Herrn Prof.Dr.F.J.Eckhardt (Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover), dessen hauptsächlicher Beitrag darin bestand, mich in langen Diskussionen an seinem umfangreichen Fundus an Wissen über die gesamte Tonmineralogie teilhaben zu lassen, und so manchen Irrweg im voraus verhinderte. Mein spezieller Dank gilt ihm auch für die Ermöglichung der zahlreichen Laboranalysen.
- Herrn Prof.Dr.V.Stein (Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung, Hannover), der in vielen Besprechungen bereit war, auch zu Detailfragen seine Erfahrungen und Kenntnisse einfließen zu lassen.
- Bedanken möchte ich mich auch bei den vielen Kollegen in den Laborbereichen der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe und des Niedersächsischen Landesamts für Bodenforschung für die durchgeführten Analysen und die zahlreichen Diskussionen zu deren Interpretation. Genannt sei besonders Herr D. Klosa (Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung), der mich bei der statistischen Bearbeitung der Untersuchungsergebnisse unterstützte. Auch Herrn Dipl.Ing.E.Knickrehm (BGR) sei für die Ausfertigung der REM-Aufnahmen herzlich gedankt.
- Ein ganz besonders herzliches Dankeschön gilt meiner Ehefrau Birgid, die nicht nur die lange Zeit der Arbeiten geduldig ertrug, sondern mir auch bei der Durchführung der Versuche und dem Schreiben und Zeichnen fest zur Seite stand. Sie leistete auch manchen Diskussionsbeitrag.

1. Einleitung

1.1 Vorwort

"Die Eigenschaften und das Verhalten fester Körper sind eine Funktion der interatomaren Beziehungen der den Festkörper aufbauenden Bestandteile, das heißt in diesem Falle hauptsächlich des Sauerstoffes und der Metallkationen. Diese Beziehungen leiten sich ab von den atomistischen Besonderheiten der Bausteine (Stellung im Periodensystem, Elektronenkonfiguration, Atom- und Ionengröße, Ladung und Feldstärke der Ionen) und bestimmen solch wichtige Parameter wie Bindungstyp und Bindungsfestigkeit, Koordinationszahl, Gittertyp und Gitterenergie, Polarisation und Deformation. Daraus wiederum resultieren die Mikro- und Makroeigenschaften der festen Körper " ("Silikatchemie", PETZOLD & HINZ. 1979, S.6).

Den Anstoß zur Untersuchung der "Zerfallstabilitäten" von Tonsteinen in Wasser und wässrigen Lösungen gaben die Probleme, die bei der Verwitterung von Naturwerksteinen mit tonigem und karbonatischem Bindemittel auftreten. Es konnten dabei nicht alle Details der aus den obengenannten chemischen und physikalischen Grundlagen ableitbaren Beziehungen berücksichtigt werden.

W.D.GRIMM (1984, S.510) führte dazu aus: "Wichtig sind die Mineralarten, die das Gestein zusammensetzen. Für die Resistenz (die Verwitterungsresistenz, Anm. des Verfassers) ist meist diejenige Mineralart entscheidend, die am verwitterungsempfindlichsten ist: Ihre Zerstörung kann den Zusammenbruch des gesamten Gesteins bewirken. So z.B. können bereits geringe Mengen an toniger Substanz oder an karbonatischem Bindemittel die Verwitterungsbeständigkeit von Sandsteinen stark herabsetzen; andererseits tragen verwitterungsbeständige Einzelkörner (z.B. Quarze), die in einem anfälligen Bindemittel schwimmen, kaum zur Erhöhung der Resistenz bei."

Da auf in früheren Arbeiten gewonnene Erfahrungen in der Beurteilung des Einflusses von Tonen und Tonsteinen auf bodenme-

chanische Stabilitäten zurückgegriffen werden konnte, wurde versucht, speziell die Bindungskräfte wie sie in tonig gebundenen Sandsteinen auftreten in ihrer Art zu bestimmen und nach Möglichkeit jeweils eine Quantifizierung anzustreben.

Grundlage der Untersuchungen waren größtenteils rein mineralogische Verfahren. Da eine direkte Bestimmung der Kontaktstärke einzelner, in der tonigen Matrix auftretender Bindungsarten technisch nicht realisierbar erschien, war das hauptsächliche Bestreben, die Gültigkeit theoretischer Vorstellungen von "Kohäsionsträgern" in Versuchen nachzuweisen. Durch vielfältige Verfahren wurde angestrebt, den Problembereich einzugrenzen.

An mineralogischen Meßmethoden wurden u.a. eingesetzt:

- optische Verfahren wie Dünnschliffmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie sowie Röntgendiffraktometrie
- geochemische Verfahren wie Röntgenfluoreszenzanalyse und Elementverteilung (EDX-Mikroanalyse, System TRACOR TN 2000)
- naßchemische Verfahren wie Karbonatanalyse nach SCHEIBLER, pH-Wert-, Sulfat- und Chloridbestimmung, Analyse der Kationenaustauschkapazität.

Ein großer Teil der nachzuprüfenden theoretischen Modellvorstellungen beruht auf der Kombination kristallographischer Grundlagen. Dies gilt für die Vorstellungen über die möglichen Vorgänge an reaktionsfähigen Bestandteilen der Mineraloberflächen oder wenn z.B. der Fehlordnungsgrad eines Minerals zu berücksichtigen ist.

OSIPOV (1975) bemerkt zu den Bindungen in Tonen: "It is known that the type of structural bonds between the clay minerals is a decisive factor leading to differences in the deformation process of the various structural-mechanical types of clays." Obwohl hier für das gebirgsmechanische Verhalten aufgeführt, gilt ähnliches sicher auch für den Einfluß von Wasser und wässrigen Lösungen auf das Zerfallverhalten von Tonen und Tonsteinen. Dem Problembereich der verschiedenen Bindungsarten wurde deshalb die besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

Neben den durch starke Inhomogenitäten im Mineralbestand bedingten Schwierigkeiten tritt u.a. ein weites Feld schwer greif-

barer, variabler Parameter auf: der große Einfluß der Schicht- und Oberflächenladungen. H.M.KÜSTER führte dazu 1984 aus: "Das unterschiedliche Quellverhalten der verschiedenen Schichtstapel eines Kristalles zeigt die heterogene Verteilung der Schichtladungen in diesen (Glimmer-)Mineralen. K-Bentonite zeigen das gleiche Quellverhalten wie Illite und Glaukonite."

Es muß eingeräumt werden, daß bei der Bearbeitung des Problems "Zerfalleigenschaften von Tonen und Tonsteinen unter dem Einfluß von Wasser und wässrigen Lösungen" einige wichtige Parameter nicht mit gleicher Intensität bearbeitet werden konnten (z.B. eine exakte Analytik der Ionenbelegung der einzelnen Tonminerale, Austauschvorgänge während der Versuchsdurchführung und damit verbundene Änderungen des pH-Wertes, der Leitfähigkeit und des Redoxpotentials, der Einfluß der organischen Substanz, die physikalischen Haftkräfte unter dem Einfluß Coulombscher und Van-der-Waals'scher Kräfte u.a.m.). Trotzdem dürfte es gelungen sein, die Grundlagen für den Zusammenhalt und Zerfall der untersuchten Gesteinsproben zu berücksichtigen und darzustellen.

Die durchgeführten Untersuchungen zur Ermittlung der physikochemischen Grundlagen des Verwitterungsverhaltens tonig und karbonatisch gebundener Sandsteine unter dem Einfluß von Atmosphärrillen wurden nach einigen Vorversuchen auf die Analyse der Bindungsarten in reinen Ton- bis Tonmergelsteinen beschränkt. Wegen der höheren Zahl von Partikelkontakten (Korn-Korn-Kontakte) ist für die genannten Sandsteinarten im Vergleich zu Tonsteinen mit einer so langen Dauer der Zerfallversuche zu rechnen, daß eine repräsentative Zahl von Analysen im Rahmen der gestellten Aufgabe nicht durchführbar gewesen wäre.

Die in vorliegender Arbeit ermittelten Hauptbindungsarten in unterschiedlichen Tonsteinen mit verschiedenen Karbonatanteilen bestehen in ihrer Natur jedoch genauso in der tonigen bis karbonatischen Bindemittelmatrix von als Naturwerkstein genutzten Sandsteinen (wie dem Schleierthaler Sandstein). Auf den hier gewonnenen Erfahrungen aufbauend, bietet sich an, Zerfallversuche unter dem Einsatz ausgewählter Lösungsagenzien in größerem Rahmen durchzuführen. Einzelne Sandsteingruppen wären, nach dem jeweils dominierenden Bindemittel getrennt, gezielt zu untersuchen.

1.2 Darstellung der Aufgabe und Kurzfassung der Ergebnisse

Unter dem Begriff der Gesteinsfestigkeit lassen sich unterschiedliche petrophysikalische Eigenschaften zusammenfassen, wie das Verhalten unter Zug- und Druckbeanspruchung, die Reaktion auf thermische Veränderungen oder die Stabilität gegenüber der Einwirkung flüssiger und gasförmiger Phasen.

Das Verwitterungsverhalten eines Gesteins wird von seiner Resistenz gegen alle hier genannten Einflüsse bestimmt. Für Sandsteine als Naturwerkstein ist entscheidend, daß schon geringe Mengen toniger Substanz oder an karbonatischem Bindemittel die Verwitterungsbeständigkeit stark herabsetzen können (W.D.GRIMM 1984). Bei der Steinkonservierung wird nun versucht, durch den Einsatz vielfältiger Methoden und chemischer Agenzien die Verwitterungsanfälligkeit zu reduzieren (vgl. SNETHLAGE 1984). Bisher wurde der Verwitterungsprozess unter dem Einfluß von Atmosphärrillen meist rein deskriptiv beschrieben. Um die "schwächsten Glieder der Kette" der Bindungen in den genannten Sandsteintypen jedoch analytisch nachweisbar zu machen, wurde nach einer möglichst einfachen Methode gesucht, die grundlegenden Eigenschaften der zur Kohäsion eines Sandsteines beitragenden Parameter zu bestimmen. Physikalische und chemische Kontakte der tonigen und karbonatischen Bindemittelmatrix sollten dabei nach dem derzeitigen Kenntnisstand bestimmt werden. Darüber hinaus wurde eine Quantifizierung angestrebt.

Für die tonige und karbonatische Matrix in klastischen Sedimenten hängt die Verwitterungsresistenz von folgenden Faktoren ab:

- Korngrößenverteilung
- mineralische Zusammensetzung
- ➔ Gefüge und Mikrogefüge
- Anteil feindisperser organischer Substanz
- Wassergehalt

Pelitische Sedimente der Unterkreide mit sehr unterschiedlichen tonmineralischen Zusammensetzungen und Karbonatgehalten wurden dem Einfluß von Wasser und wässrigen Lösungen ausgesetzt, um

die Art und Festigkeit der Hauptbindungsarten im Gestein bestimmen zu können (s. Kap. 3.1). Die Größe des dabei auftretenden Massenverlustes der Proben diene als Maßstab für die Stärke der physiko-chemischen Kontakte (= Zerfallstabilität). In vorliegender Arbeit mußte für die untersuchten Pelite eine Modifikation und Präzisierung obengenannter Parameter vorgenommen werden. Die Zerfallstabilität in Wasser und wässrigen Lösungen hängt hauptsächlich von folgenden Kennwerten ab (s. Kap. 5):

- Gesamtkationenaustauschkapazität (KAK)
- Kationenbindungen über Tonmineraloberflächen und -kanten (Anteil an austauschbaren K^+ -Ionen als Indikator der Bindungsstärke)
- Bindungen innerhalb der mineralnahen Hydrathüllen (Menge an austauschbaren Na^+ -Ionen als Indikator der Bindungsstärke)
- Karbonatzementierung
- Verkieselung
- Einfluß von Huminstoffkomplexen (Huminsäure- und Tonmineralhuminsäurekomplexe bauen während der Versuche kontinuierlich Wassermoleküle ein, was bis zum Zusammenbruch des Mineralgefüges führen kann).

In den Kapiteln 1.3 "Theoretische Grundlagen" und 2. "Untersuchungsmethoden und Analytik" wird verdeutlicht, daß jeder hier aufgeführte Parameter von großer Komplexität ist, umso mehr die in der Natur bestehenden Kombinationen daraus. Aus diesem Grund wurde in vorliegender Arbeit darauf verzichtet, die Untersuchungsreihen und -ergebnisse miteinzubeziehen, von denen nicht die grundlegende mineralogische Analytik vollständig vorliegt.

Die verwendeten Probenkörper wurden kontinuierlich bis zu 60 Stunden Versuchsdauer in einem Sieb mit konstanter Geschwindigkeit durch Wasser und wässrige Lösungen bewegt. Das sich dabei verändernde Verhältnis von Ausgangsgewicht der Probe zu Massenverlust während des Versuches ist als Maßzahl für die Zerfallstabilität zu verstehen. Die Proben lassen sich je nach ihrem Zerfallverhalten vier Zerfallskurventypen zuordnen (s. Abb.1).

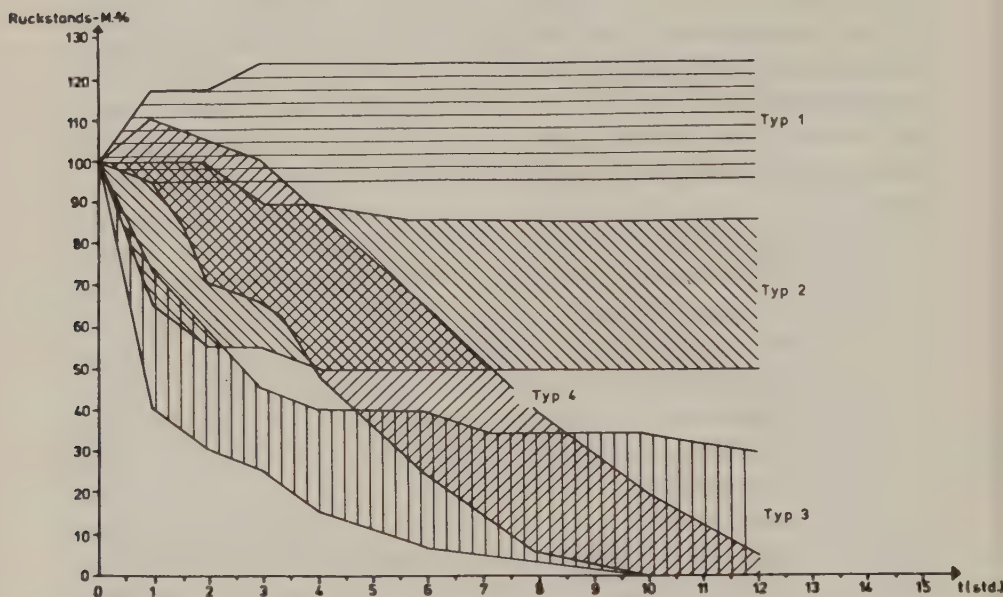


Abb. 1 Ergebnisse der Zerfallversuche
(Kurventypen)

Der Kurventyp 1 repräsentiert 8 Tonstein- und mergelige Tonsteinproben smektitisch-illitischer Zusammensetzung des Unter- und Mittelalbs, die sich durch die Besonderheit auszeichnen, zu Versuchsbeginn entweder zu quellen, d.h. Wasser aufzunehmen, oder nicht mehr als 5 M.% an Gewicht zu verlieren und über mehr als 12 Stunden absolut stabil zu bleiben.

Ihre Zerfallstabilität beruht auf einer leichten Verkieselung, einer geringen bis mittleren Karbonatzementierung der Partikel, einer starken Bindung über Hydrathüllenkontakte (höchste Ionenkonzentration vor allem von Na^+ -Ionen in der Hydrathülle), dem höchsten Gehalt an Ionenkontaktstellen an den Tonmineralen (kenntlich am Anteil der austauschbaren K^+ -Ionen) und einem sehr geringen Gehalt dispergierend wirkender Huminsäurekomplexe.

Der Kurventyp 2 umfaßt 18 Tonstein- und mergelige Tonsteinproben ebenfalls smektitisch-illitischer Zusammensetzung aus dem gesamten Alb. In den ersten Versuchsstunden zersetzen sich diese Proben auf ein Restgewicht von 50 -85 M.%, um dann etwa ab der 4.Stunde bis über 12 Stunden stabil zu bleiben.

Ihre Zerfallstabilität beruht auf einer nur für das Unteralb sichergestellten leichten Verkiezelung, einem höheren Anteil karbonatzementierter Partikel, einer etwas schwächeren Bindung durch Hydrathüllenkontakte, einer leicht verringerten Anzahl von Tonmineralkontaktplätzen im Vergleich zu Kurventyp 1 und einem im Durchschnitt gering erhöhten Gehalt an destabilisierenden Huminsäurekomplexen.

Im Schwankungsbereich des Kurventyp 3 zerfallen schwach schluffige Ton- und mergelige Tonsteine (17 Proben) aus dem Alb, Unterapt und Oberhauterive. Charakteristisch für den Kurvenverlauf ist auch hier ein früh beginnender starker Zersatz der Proben, die nach maximal 12 Stunden Versuchsdauer entweder völlig zerfallen sind oder maximal 30 M.% Rückstand aufweisen. Neben smektitisch-illitischer Tonmineralhauptkomponente treten hier auch größere kaolinitische Anteile auf. Ein Einfluß der Verkiezelung auf die Zerfallstabilität ist kaum mehr nachzuweisen, der des Karbonatzements geringer ausgebildet. Besonders in den Proben des Unterapt steigt der Anteil detritischer Komponenten am Karbonatgesamtgehalt deutlich. Nur geringfügig weniger als beim Kurventyp 2 sind Bindungen über Hydrathüllenkontakte von Einfluß. Deutlich an der Stabilitätsabnahme beteiligt ist der zurückgehende Anteil an möglichen Tonmineral-Ionen-Kontaktstellen. Der Gehalt an dispergierend wirkenden Huminsäurekomplexen liegt wiederum etwas höher.

Kurventyp 4 wird vom Zerfallverhalten kaolinitisch-illitischer Tonsteine des Barreme (14 Proben) bestimmt. Nach einer möglichen kurzen Aufquellphase zu Versuchsbeginn erfolgt ein kontinuierlicher Zersatz des Probenkörpers, wobei nach 12 Stunden im Mittel kein Probenrückstand mehr erhalten ist.

Kieselsäure- oder Karbonatzementierung existiert hier nicht mehr. Die Ionenkonzentration in der Hydrathülle liegt bedeutend

niedriger als bei den zuvor beschriebenen drei Kurventypen, was auf deutlich geringere Bindungskräfte hinweist. Dazu parallel nimmt auch die Zahl der potentiellen Tonmineralkontaktstellen stark ab. Weit höher liegt jedoch der Gehalt an destabilisierend wirkenden Huminsäurekomplexen, die eine Möglichkeit zur Erklärung des kontinuierlichen Zerfalls bieten. In Huminsäure- und Tonmineralhuminsäurekomplexe werden während des Versuchs stetig Wassermoleküle eingebaut, was eine Aufweitung bis zum völligen Verlust der Bindungskräfte (z.B. durch Verringerung der Ionenkonzentration in den Hydrathüllen) verursacht.

Folgende mineralogische Parameter wurden als Grundlage für die Auswertungen der Zusammenhänge zwischen Zerfallverhalten und geochemisch-mineralogischen Eigenschaften der Proben in den Laboratorien der BGR und des NLFb bestimmt:

- die Mineralverteilung in der Gesamtprobe und einigen Fraktionen (s. Kap. 2.3.2/röntgendiffraktometrisch und nach Dünnschliffauswertung)
- die Korngrößenverteilung (s. Kap. 2.3.6/Ultraschall- und bodenkundliche Methode)
- Gehalte an Hauptelementen und Spuren (s. Kap. 2.3.7/Röntgenfluoreszenzanalyse)
- die austauschbaren Kationen und die Gesamtaustauschkapazität nach MEHLICH (s. Kap. 2.3.3)
- der pH-Wert (s. Kap. 2.3.4)
- Chlorid- und Sulfatgehalte (s. Kap. 2.3.3)
- der Anteil an organischem Kohlenstoff (LECO-Methode/s. Kap. 2.3.5)
- der natürliche Wassergehalt (s. Kap. 2.3.11).

Zur Interpretation der Ergebnisse mußten außerdem Serien von Dünnschliffen (s. Kap. 2.3.8), rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (REM/s. Kap. 2.3.9) und Elementverteilungsmessungen (EDX-Mikroanalyse, System TRACOR 2000) ausgewertet werden.

Von der Vielzahl möglicher Bindungsarten stellten sich nur wenige als grundlegend für die Zerfallstabilität heraus (s. Kap. 4 "Statistische Auswertung der Ergebnisse"). Folgende Parameter eignen sich als Indikatoren für eine zusammenfassende

Beurteilung bestimmter Bindungstypen:

- Untergeordnet, aber zu berücksichtigen ist der Einfluß der Verkieselung in den Sedimenten des Unteralt (nachweisbar durch das Auftreten amorpher Kieselsäurekomponenten, in einem Überschuß von $\text{SiO}_2(\text{RFA})$ gegen Quarz_(RDA) plus Si-Anteil der Tonminerale und in den REM-Aufnahmen. Als SiO_2 -Anteil der Tonminerale wurde der Mittelwert des SiO_2 -Gehaltes in Tab.3 verwendet.). Verkieselung wirkt meist stabilisierend, kann aber, wenn auch selten, durch das Abdecken "ladungsaktiver" Tonmineralränder das Gegenteil bewirken.
- Von etwa gleichrangiger Bedeutung, aber weit häufigerem Auftreten ist die Zementierung von Partikeln durch Calcit in der mikro- bis kryptokristallinen Matrix (Nachweis durch die Unterschiede zwischen Gesamtkarbonatgehalt und dem im Dünn- schliff erkennbaren detritisch oder im Fossilrest auftretenden Karbonat und den REM-Aufnahmen bzw. der Elementverteilung). In den Alb- und Hauteriveproben liegen etwa 80 M.%, in den Aptproben etwa 40 M.% des Karbonates als Matrixzement vor. In den Barreme- und den Wealdenproben tritt kein oder kaum Karbonat auf. Karbonatzement wirkt generell stabilisierend.
- Einer der Hauptparameter der Zerfallstabilität liegt in der Bindungsstärke, die durch die Elektrolytkonzentration in den Hydrathüllen des Porenwassers dieser feinkörnigen Sedimente bewirkt wird. Das austauschbare Na^+ -Ion wurde als Indikator für die Ionenkonzentration in der mineralnahen Hydrathülle (HELMHOLTZ-Lage und diffuse Doppellage) gewertet, da es im Vergleich zu den Ionen Ca^{2+} , Mg^{2+} und K^+ im Porenwasser gelöst weit überwiegt. Mit steigender Na^+ -Konzentration erhöht sich die Zerfallstabilität stark. Eine Überhöhung der Konzentration bewirkt wegen der auftretenden Abstoßungskräfte verringerte Zerfallstabilität.
- Ebenfalls sehr groß ist der Einfluß der Kationenkontakte an den Tonmineralen. Als Indikator dafür konnte die Menge an austauschbaren K^+ -Ionen herangezogen werden, welche die Häufigkeit möglicher Kontaktstellen anzeigen und nur zu einem geringen Prozentsatz im Porenwasser gelöst vorliegen. Mit Zunahme des K^+ -Gehaltes steigt die Zerfallstabilität. Im Zusammen-

menhang damit läßt sich die Beobachtung sehen, daß bei Austausch von Na und Ca in aufweitbaren Tonmineralen die Quellfähigkeit stark reduziert wird. Die Zwischenlagenbindung durch K^+ -Ionen ist sehr stark (NEMECZ 1981).

- Dispergierend, d.h. die Zerfallstabilität erniedrigend, wirkt der Anteil an Huminstoffkomplexen (als Parameter dem C_{org} -Wert gleichgesetzt).

Abbildung 2 stellt das Ergebnis des Versuches dar, die "Gesamtbindungsstärke" als Summe der Einzelbindungsarten der Rangfolge abnehmender Zerfallstabilität (F_{KT}) gegenüberzustellen.

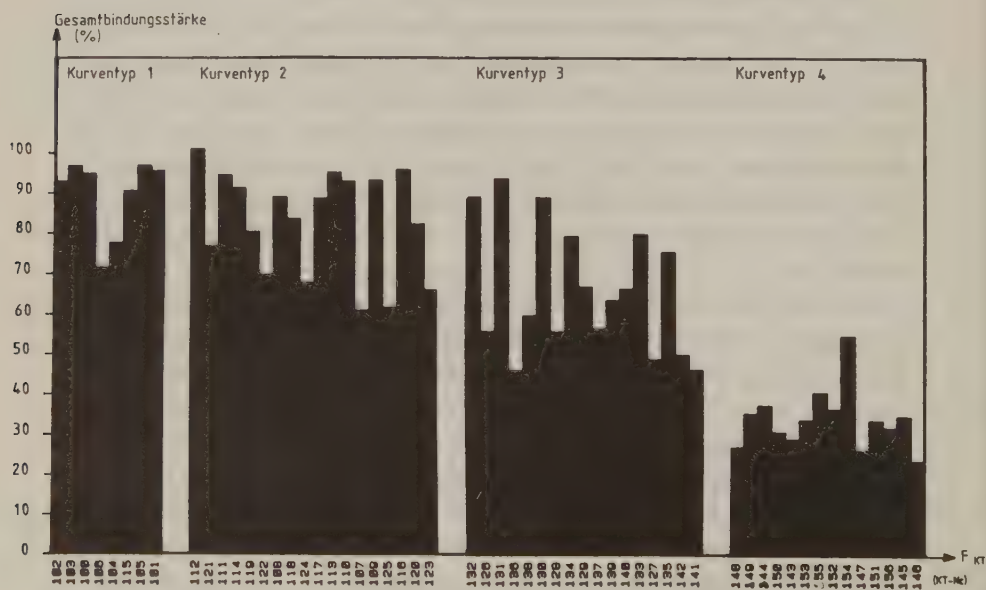


Abb. 2 Gesamtbindungsstärke M
 $M = V_{SiO_2} + K_{Zem} + Na_{ak}^+ + K_{ak}^+ - C_{org}$ (in M.%)
 (Summe der Einzelbindungstypen geordnet nach fallender Zerfallstabilität)

Zur Normierung von M wurde die Gesamtbindungsstärke der Proben auf Probe 112 mit 100%, der höchsten nach obiger Formel berechneten Zerfallstabilität, bezogen.

Die Gesamtbindungsstärke M setzt sich demnach vor allem aus den genannten Einzelbindungstypen zusammen:

- geringe bis fehlende Verkieselung (V_{SiO_2}) (s. Kap. 2.3.8 und 2.3.9)
- mäßige bis fehlende Karbonatzementierung (K_{Zem}) (s. Kap. 2.3.8 und 2.3.9)
- unterschiedlich starke Hydrathüllenkontakte im mineralnahen Porenwasser (Na_{ak}^+) (s. Kap. 3.2)
- verschieden häufige Kationenkontakte an den Tonmineralen (K_{ak}^+) (s. Kap. 3.2)
- destabilisierend wirkender Anteil an Huminstoffkomplexen (C_{org}) (s. Kap. 1.3.9).

Der Korrelationskoeffizient r bei linearer Korrelation von Gesamtbindungsstärke M und Zerfallstabilität F_{KT} beträgt -0,84 (s. Kap. 4.).

1.3 Theoretische Grundlagen

Die Zerfallstabilität der untersuchten tonigen Unterkreide-sedimente gegenüber Wasser und wässrigen Lösungen wird vom Zusammenwirken der physikalischen, physikochemischen und chemischen Bindungsarten bestimmt. Art und Stärke der unterschiedlichen Kontakte stellen sich im jeweiligen mineralischen Gebilde dar und lassen sich im Gefüge und Mikrogefüge des Gesteins ablesen.

In den durchgeführten Versuchen wurde ein Teil der in der Natur beim Ablauf von Verwitterungsreaktionen auf ein Gestein einwirkenden mechanisch-physikalischen und chemischen Vorgänge nachvollzogen. In den allermeisten Fällen wurde durch den Zutritt des Wassers oder der Lösung zur Probe und durch Ionenaustauschvorgänge eine Destabilisierung erreicht; in Einzelfällen traten aber auch neue, stabile Bindungen auf.

1.3.1 Zusammenstellung der wichtigsten Bindungsarten in den untersuchten pelitischen Sedimenten der Unterkreide

Die nachfolgend aufgeführten "Kontakt- und Zementationsarten" überlagern sich in den bearbeiteten Proben häufig zu stark, um mit den zur Verfügung stehenden Mitteln jeweils eine Quantifizierung der Anteile der Einzelbindungsarten vornehmen zu können. Es wurde dennoch der Versuch unternommen, unter Berücksichtigung theoretischer Modellvorstellungen, zumindest eine für die Zerfallstabilität gültige Gruppierung der Kontaktarten zu erarbeiten (s. Kap. 5.). Der Nachweis von Vorgängen im kolloidalen Bereich (Teilchen $<10^{-7}\text{m}$) ist analytisch immer mit besonderen Schwierigkeiten verbunden.

In Tabelle 1 sind die wichtigsten am Mineralaufbau der untersuchten Gesteine beteiligten Ionen aufgeführt.

Abbildung 3 soll einen raschen Überblick über die Größenordnungen der auftretenden Minerale und Wasserschichten sowie der zur Analyse eingesetzten Verfahren geben. Eine strukturelle Eingliederung der Bestandteile des Mikrogefüges ist angefügt.

Die Stabilität der Minerale gegenüber Wasser und wässrigen Lösungen ist stark abhängig vom Löslichkeitsprodukt der beteiligten Verbindungen (z.B. Hydratation von Ionen -- Lösung von Salzen, z.B. von Gips).

Für einige chemische Verbindungen, die in den gewählten Gesteinsproben auftreten, wird in Tabelle 2 das jeweilige Löslichkeitsprodukt angegeben.

Kation	KZ	r in Å	a in Å	z/a^2
Na ⁺	6	0,98	2,30	0,19
K ⁺	9	1,33	2,66	0,13
Mg ²⁺	6	0,78	2,10	0,45
Ca ²⁺	8	1,06	2,38	0,33
Sr ²⁺	8	1,27	2,60	0,28
Ba ²⁺	8	1,43	2,76	0,24
Al ³⁺	4	0,57	1,77	0,96
	6	0,57	1,89	0,84
Si ⁴⁺	4	0,40	1,60	1,57
Pb ²⁺	8	1,32	2,64	0,27
P ⁵⁺	4	0,34	1,55	2,08
As ⁵⁺	4	0,46	1,68	1,77
Fe ²⁺	6	0,83	2,15	0,52
Fe ³⁺	4	0,64	1,95	1,02
	6	0,64	1,99	0,91
Mn ²⁺	6	0,91	2,23	0,40
<u>Anionen</u>				
O ²⁻		1,32		
F ⁻		1,33		
S ²⁻		1,74		

Tab. 1 Die wichtigsten in den untersuchten Tonsteinen auftretenden Ionen (oxidische Bindung)
 KZ = Koordinationszahl r = Ionenradius
 a = Abstand Kation/Sauerstoffion
 z/a^2 = Kationenfeldstärke
 (nach PETZOLD & HINZ 1979)

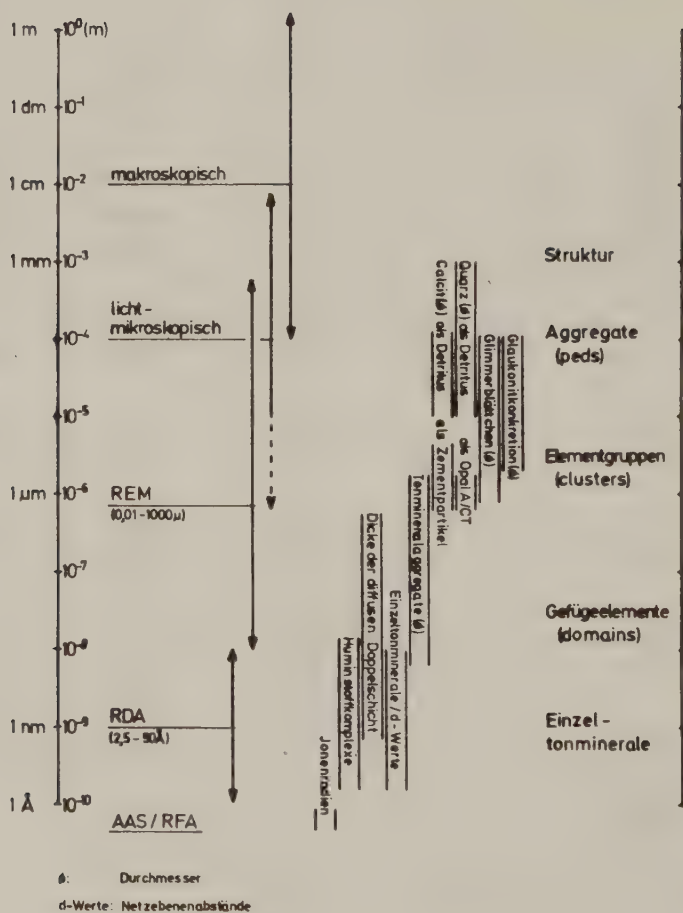


Abb. 3 Vergleich der linearen Größenordnungen (Analysemethoden - Größe von Ionen, Hydratschichten, Mineralen und Mineralaggregaten - Mikrogefügebestandteile)

Substanz Löslichkeitsprodukt in Wasser bei Raum-
temperatur

$\text{Al}(\text{OH})_3$	$1,9 \times 10^{-33}$
CaCO_3	$4,7 \times 10^{-9}$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$3,9 \times 10^{-6}$
CaSO_4	$2,4 \times 10^{-5}$
FeCO_3	$2,5 \times 10^{-11}$
FeOOH	1×10^{-41}
Fe_2O_3	1×10^{-42}
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$4,8 \times 10^{-16}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$5,0 \times 10^{-38}$
FeS	$3,7 \times 10^{-19}$
MgCO_3	$2,6 \times 10^{-5}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$1,5 \times 10^{-12}$

Tab. 2 Löslichkeitsprodukte wichtiger Verbindungen
(nach HOLLEMAN & WIBERG 1976)

1.3.2 Die Verkieselung (SiO_2 -Bindung)

Die hier angesprochene SiO_2 -Bindung meint nicht intramineralische Si-O-Kontakte, sondern Zementation detritischer Quarze, Karbonatpartikel, Tonminerale u.a. durch syn- oder postgenetisch gebildete Kieselsäurekomponenten (Opal A/CT). Im Normalfall baut dieser Bindungstyp die stabilsten Strukturen mit auf. Durch die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden jedoch auch "Kieselgel-Häutchen" entdeckt, die die "ladungsaktiven" Oberflächen und Kanten von Tonmineralen abdecken und damit eine Abschwächung der Bindungsstärke verursachen können (typische "Kieselperlen" oder "-schnüre").

SiO_2 -Sole (mit hydratisierten Teilchen) sind Hydro- bzw. lyophile Sole. Bei einer Zugabe von Ionen zur Entladung der Teilchen wird die ehemalige elektrostatische Abstoßung aufgehoben

und das Kieselgel entsteht. Gelöste Kieselsäure kann z.B. durch Ansäuern einer alkalischen Lösung mit einem $\text{pH} > 8,5$ durch Kohlensäure wieder ausgeschieden werden. Besonders zu berücksichtigen sind die Löslichkeitsverhältnisse von SiO_2 in Anwesenheit feinstkörniger Calcitkomponenten oder von Calcit als Zement in krypto- bis mikrokristalliner Matrix. Die untersuchten Dünnschliffe und REM-Aufnahmen zeigen in Sedimenttypen mit karbonatischen Matrixanteilen häufig randlich angelösten Quarzdetritus.

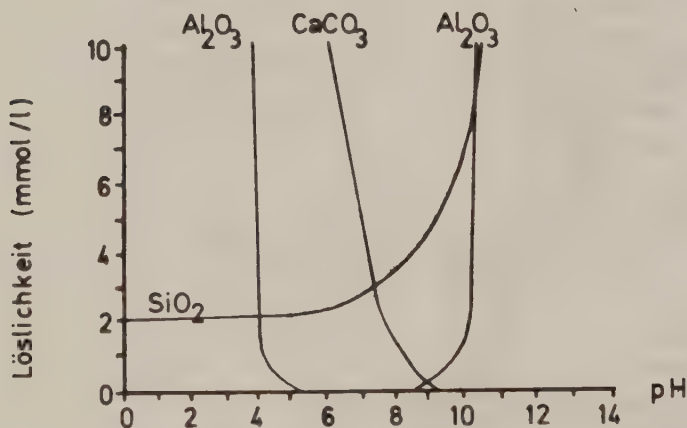


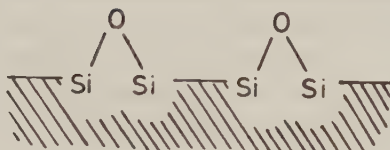
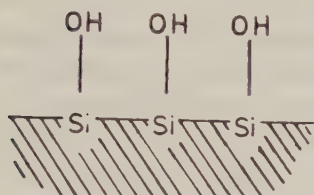
Abb. 4 Löslichkeit von SiO_2 -Gel, Calcit und Al-Hydroxid in Abhängigkeit vom pH-Wert (nach KRAUSKOPF 1956)

SiO_2 -Gel wird am leichtesten durch Kationen im schwach alkalischen Bereich ausgeflockt. Durch Konzentrationsverschiebungen in der Porenlösung können z.B. Kieselausscheidungen auftreten, wenn SiO_2 lokal an alkalischen Punkten gelöst und an sauren gefällt wird.

Funktionelle Gruppen an den Kieselsäure- und Quarzoberflächen sind:

- Silanolgruppen (-SiOH)
(reaktiv)

- Siloxangruppen (-Si-O-Si)
(nicht reaktiv)



(nach YARIV & CROSS 1979)

1.3.3 Silikat-Aluminat-Bindungen

Im System $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ bleibt Aluminium in saurer Lösung ($\text{pH} < 4$) und in alkalischer Lösung ($\text{pH} > 9-10$) gelöst, fällt aber bei etwa $\text{pH} = 7$ als Aluminiumhydroxid aus (CORRENS 1968). Unter Silikat-Aluminat-Bindungen wären folgende Ionenkontakte zu verstehen: Bei Quarz befinden sich an der Oberfläche SiOH-Gruppen, die pH-abhängig H^+ -Ionen abdissoziieren (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1976). An diese können sich OH- und OH_2 -Gruppen von Al-oxid/-hydroxidoberflächen anlagern. Bindungen dieser Art konnten in vorliegender Arbeit aus analytischen Gründen nicht herausgearbeitet werden, obwohl amorphe Al-Si-Hydroxidgele als Zementart untergeordneter Bedeutung auftreten könnten (HARDER 1967).

1.3.4 Karbonatbindungen

Viel häufiger als die obengenannten SiO_2 -Bindungen beeinflussen unterschiedliche Karbonatkontakte die Zerfallstabilität. Bei den untersuchten Proben traten die Minerale Calcit, Dolomit und selten auch Siderit als Detritus, aber ausschließlich Calcit nachweisbar als Zement auf. Nur durch mikroskopische

bzw. elektronenmikroskopische Untersuchungen läßt sich die Erscheinungsform (Detritus oder Zement) der Karbonate in der in allen Proben auftretenden mikro- bis kryptokristallinen Matrix bestimmen.

Diagenetische Einflüsse auf den Karbonatzement üben eine starke Wirkung auf gesteinsphysikalische Parameter aus - z.B. führt zunehmende Druckbelastung über die Verlagerung des Karbonatzements zu einer schnellen Abnahme der Porosität in Tonsteinen (HELING 1970). Durch eine Veränderung der potentiellen Kontaktstellen dürfte sich beim "Migrieren" des Calcits aus den Zwickelräumen der umgebenden Minerale zwischen Mineraloberflächen auch eine Variation der "Kontaktstärke" herausbilden. Ursache für eine Lageänderung des Calcites unter zunehmender Auflast ist die mit dem Druck steigende Löslichkeit des Calcites (FÜCHTBAUER & MÜLLER 1977). Speziell für Sandsteine mit karbonatischem Bindemittel ist außer der mineralogischen Zusammensetzung des Zements seine Lage zwischen den detritischen Komponenten zu berücksichtigen.

1.3.5 Metalloxid-Bindungen

Zu diesem Bindungstyp zählen z.B. Eisen- oder Mangankrusten. Für die bearbeiteten Proben spielt er auf Grund der Eh-, pH-Bedingungen im Gestein keine Rolle. Inkrustationen dieser Art sind erst dann zu berücksichtigen, wenn das Material atmosphärischen bzw. oxidierenden Bedingungen unterworfen wird. An den vereinzelt auftretenden "Glaukonitnestern" sind im Dünnschliff hin und wieder dunkelbraune, opake Mineralisationen zu beobachten, die als Häutchen einer Eisenoxid-/hydroxidausscheidung zu deuten sind, in Stabilitätsbetrachtungen wegen ihres isolierten Auftretens keine bewertbaren Auswirkungen verursachen.

1.3.6 H₂O-Kontakte

Die Dipoleigenschaften des Wassermoleküls sind die Grundlage zur Ausbildung von Hydrathüllen. Die daraus abzuleitenden Koagulationskontakte sind dadurch ausgezeichnet, daß die thermodynamisch stabilen Hydratschichten eine direkte Berührung von Gefügeeinheiten verhindern (Abb. 5).



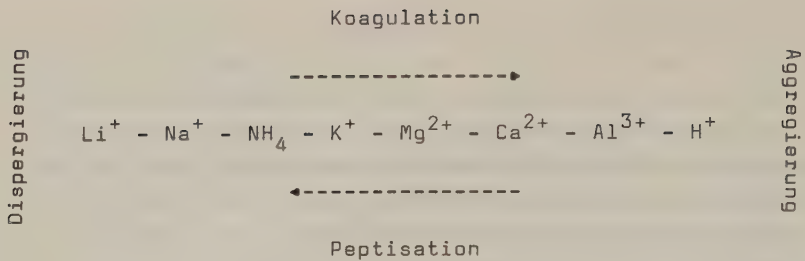
Abb. 5 Kontaktarten am Beispiel von Tonmineralen
(Hydratschichten)

Prinzipiell lassen sich zwischen den Mineralpartikeln drei nicht scharf voneinander abgrenzbare "Arten" von Wasser unterscheiden:

- die feste Wasserhülle (HELMHOLTZ-Lage)
- die diffuse Doppelschicht (GOUY-CHAPMAN-Lage)
- das freie Porenwasser

Bevorzugt durch Van der Waal'sche Kräfte werden hauptsächlich in den beiden erstgenannten Hydrathüllen Anlagerungskomplexe gebildet - z.B. Hydrate stark elektropositiver Ionen wie Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ (allgemein "Solvate") (Yariv & CROSS 1979). Die Ausdehnung der Solvatschicht ist abhängig von den angebotenen Kationen bzw. deren Wertigkeit, Ionenradius und Hydratationsenergie.

In einer kolloidalen Suspension beeinflussen die Kationen die Koagulationsfähigkeit nach folgender Reihe:



Die Tendenz einwertiger Ionen (außer H^+), dispergierend zu wirken, und die zweiwertiger und dreiwertiger Ionen, koagulierend zu wirken, wird so verdeutlicht (SCHEFFER & SCHACHT-SCHABEL 1982).

Für "nichtaktive" Oberflächen, d.h. bei Quarz, Calcit und anderen Nichttonmineralen gilt, daß starke Bindungskräfte physikalischer Natur (Oberflächenspannung) in H_2O -Kontakten auftreten können (als Hinweis auf Wasser als Bindemittel kann die höhere Druckfestigkeit von feuchtem Sand gegenüber trockenem Sand aufgeführt werden).

1.3.6.1 Die feste Wasserhülle (HELMHOLTZ-Lage)

Die an den Mineralen mit negativer Oberflächenladung am stärksten gebundene Wasserschicht wird als "HELMHOLTZ-Hydratlage" bezeichnet (Dichte bis $1,7t/m^3$, Viskosität bis zum 100-fachen des freien Wassers, Adsorptionsdruck einige $1000 N/mm^2$) (SCHENK 1983; YONG & WARKENTIEN 1975). YARIV und CROSS (1979) teilen diese Hydratlage nochmals in 2 Gruppen: in Teil A, direkt an der Mineraloberfläche, liegt eine Schicht ausgerichteter H_2O -Dipole (vgl. Abb. 6) und einiger Anionen, darauf folgt Teil B mit unregelmäßig orientierten Wassermolekülen und Kationen mit häufig unvollständigen Hydrathüllen. Die dabei auftretenden Hydratationsenergien sind sehr hoch. z.B. für NaCl 185 kcal/mol.

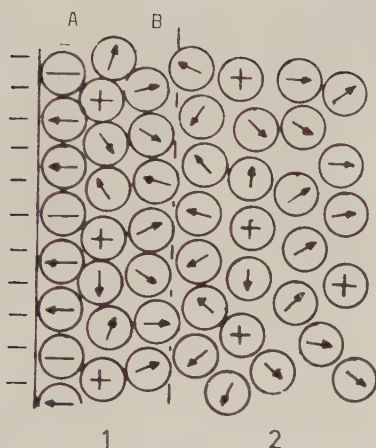


Abb. 6 Aufbau der Hydrathülle (nach YARIV & CROSS 1979)
 (- Anion; + Kation; — H₂O-Dipol)
 1 : HELMHOLTZ-Lage 2 : diffuse Doppellage

1.3.6.2 Die diffuse Doppelschicht

Der Übergangsbereich zwischen fest gebundenem und freiem Wasser wird "diffuse Doppelschicht" oder "GOUY-CHAPMAN-Lage" genannt. Nach der Gleichung

$$d = (\epsilon \times 10^7 \times z \times c)^{-1} \text{ (nm)}$$

kann die Dicke der diffusen Doppelschicht berechnet werden. (GRÜNDER 1980). Die diffusen Doppellagen verschiedener mineralischer Partikel stoßen sich proportional zur Elektrolytkonzentration und umgekehrt proportional zu ihrer Dicke gegenseitig ab.

ϵ = Dielektrizitätskonstante des Wassers

c = Konzentration der angelagerten Kationen

z = Wertigkeit der angelagerten Kationen.

Bestimmende Parameter sind Konzentration und Wertigkeit der beteiligten Kationen.

Elektrolytkonzentration (mol/l)	ungefähre Dicke der Doppellage (nm)	
	einwert. Ionen	zweiwert. Ionen
0,01	1000	500
1,00	100	50
100,00	10	5

(nach VAN OLPHEN 1979)

Nach GRÜNDER (1978) wird Wasser durch osmotischen Druck zwischen die Minerale gezogen und drängt diese auseinander. Daraus folgen Quellungsvorgänge und damit ein Verlust an Bindungsstärke. Bei erzwungener Annäherung von weniger als 150 nm wird eine gemeinsame Wasserhülle geschaffen, d.h. die gegenseitige Abstößung wird überwunden.

1.3.6.3 Das freie Porenwasser

In der Porenlösung liegen die Kationen statistisch verteilt vor. Speziell Tonminerale mit negativer Nettoladung ziehen daraus Kationen ab.

Auf die Gewinnung des Porenwassers durch Auspressen, Zentrifugieren oder Auswaschen des Sediments wurde in vorliegender Arbeit verzichtet, da der Chemismus des Porenwassers durch die Gewinnungsmethode selektiv und nicht quantifizierbar beeinflusst wird (MARCHIG 1973). Eine umfangreiche Arbeit über die Porenwässer rezenter und subrezenten mariner Sedimente stammt von P.G.DIETRICH (1981), welcher auch folgende, leicht abgeänderte Übersicht entnommen ist.

Wasserart	Definition/Grenzbedingungen	Abgabe bei Temperatur in °C	Druck in kp pro cm ²	Bindungsart Bezeichnung	Dichte (ohne gelöste Stoffe) in g/cm ³	Max. Menge je cm ³ Gestein in g·10 ³	entwässerte Porengröße in µm	RODE (1959)
Grundwasser (reines Porenwasser)	nicht durch Haftkräfte gebunden; entgegen der Schwerkraft bzw. dem Druckgradienten frei beweglich			frei	1	400	> 10	
Kapillarwasser + Zwi- schenschicht- wasser Ton- minerale	durch Kapillarkräfte in Mikrokapillaren (100-300 Å) und Kapillaren (300-500 Å) zurückgehalten	30-105		phys. gebunden	1	60-147		freies Wasser
Osmotisches Wasser	durch osmotische Kräfte zurückgehalten; (max. Gehalt = Quellfähigkeit)	30-100	16	Adsorptionswasser	1	150-213	0,2-10	schwach gebundenes Wasser (verringerte Lösungsfähigkeit)
Polylelayer- wasser (Diffuse Doppellagen)	an strukturelle Hydroxidgruppen der Mineraloberflächen und Monolayerwasser gebunden; (max. 0,9 der max. Hygroskopizität)	100-140		physikochem. gebunden	1,3	6,9-10,5		stark gebundenes Wasser (Gefrierpunkt < -78°C, salzfrei, hygroskopisch)
Monolayer- wasser (HELMHOLTZ-Schicht)	nahe Hydratation koordinationsgesättigter Ionen des Kristallgitters	140-350	10000		1,4	0,34-1,26	< 0,2	
Kristallwasser	im Kristallgitter eingebaute H ₂ O-Moleküle	sprunghaft, mineralspez. (100-410)						Kristallwasser
Hydroxylgruppe	im Kristallgitter eingeb. OH-Ionen	mineralsp. Gitterzerstörung						

Tab. 3 Darstellung der Porenwasserarten
(nach DIETRICH 1981)

1.3.7 Tonmineralbindungen

Elektrostatistische (= COULOMB-) Kräfte (YONG & WARKENTJEN 1975) und Massen- (=LONDON/VAN DER WAALS-)kräfte (VAN OLPHEN 1979) bestimmen das elektrostatische Potential der Tonmineralverbände. Dieses ist für die verschiedenen Tonmineralgruppen sehr unterschiedlich, was sich im kristallographischen Aufbau und der "Aktivität" der Zwischenschichten und Oberflächen zeigt (MILLOT 1970). Die chemisch aktiven Bindungskräfte innerhalb der Tonminerale beschreibt insbesondere NEMECZ (1981). Seine Ausführungen waren Grundlage für die theoretische Betrachtung chemischer Kontaktarten in den untersuchten Peliten.

Die Tonminerale wurden für vorliegende Arbeit auf Grund vergleichbarer Eigenschaften in folgende Gruppen zusammengefaßt:

- "aktive" (= aufweitbare) Tonminerale (ATM): Smektitgruppe
Vermiculit
Wechselagerungsminerale
- "halbaktive" Tonminerale : Illite
Chlorite
- "inaktive" Tonminerale : Kaolinite

Die Klassifikation in aktive, aufweitbare und inaktive, nicht aufweitbare Tonminerale erfolgt nach der Fähigkeit, an Kanten und Oberflächen der Minerale Kationen auszutauschen und Wassermoleküle in die Zwischenschichten einzubauen.

Schichttyp	Zwischenschicht	Neg.Ladung	Gruppe
1:1 $\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	keine	0	Kaolinit
2:1 $\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	Einzelkation	0,2-0,6	Smektit
	nackt oder	0,6-0,9	Vermiculit
	hydratisiert	1,0	Glimmer
		variabel	Illit
	Hdroxidschicht	variabel	Chlorit

*z.T. auch Al

Tab. 4 Einteilung der Tonminerale mit Schichtstruktur (abgeändert nach SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1976)

Tonminerale	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
Smektite	42-60	0-28	0-30	0-0,5	0-3	0-3,5	0-0,5	0-3
Vermiculite	33-37	7-18	3-12	0-0,6	0-2	20-28	0-2	0-0,4
Illite	50-56	18-31	2-5	0-0,8	0-2	1-4	4-8	0-1
Kaolinite	45-48	38-40	ca.0,5	0-1,0	0-0,2	0-0,2	0-0,2	--
Chlorite	22-36	12-43	0-15	--	0-2	6-34	0-1	0-1

Tab. 5 Chemische Zusammensetzung (M.%) einiger Tonminerale (abgeändert nach SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1976)

Es folgt eine Zusammenfassung möglicher chemischer Bindungen in Phyllosilikaten (nach NEMECZ 1981).

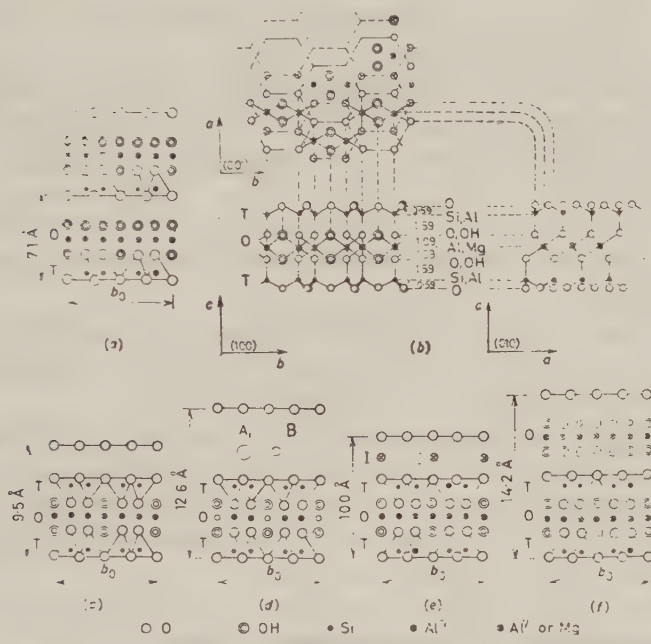


Abb. 7 Struktur der wichtigsten Tonmineraltypen (nach NEMECZ 1981)

Für Tonminerale grundlegende Bindungen sind gerichtete ionare bis kovalente Si-O-Kontakte (1,62 Å / SiO₄-Tetraeder), meist ionische Al-O-Kontakte (1,75 Å) und gerichtete O-H-Kontakte (NEMECZ 1981:38). Die Bindungsstärke hängt auch von den auftretenden Bindungswinkeln ab. der Idealwinkel O-T-O im SiO₄-Tetraeder beträgt z.B. 109°28'16'' (er kann aber zwischen 99° und 119° schwanken). Generell ist der O-T-O-Winkel stabiler als der T-O-T-Winkel. Verstärkte Abstoßung tritt zwischen O-O (minimaler Abstand 2,25 Å) und besonders bei dreiwertigen Kationen auf.

In dioktaedrischen Strukturen besteht eine starke Tendenz zur hexagonalen Besetzung der Kationenpositionen. Oktaedrische Lagen hängen stark von Kation-Anion-Bindungen und dem O-O-Abstand ab.

Bei einer Doppellagenbindung (T-O) aus einer tetraedrischen (T) und einer oktaedrischen (O) Lage entstehen 1:1-Tonmineral-typen wie der Kaolinit (a), mit einem 001/c-Abstand von ca. 7,1 Å.

Bei einer oktaedrischen zwischen zwei tetraedrischen Lagen wird von TOT-(2:1)-Typen gesprochen (b).

Tritt bei diesem Typ Ladungsüberschuß auf, unter Berücksichtigung von "Wasserbindungen (A:)" und Bindungen über austauschbare Kationen (B), entstehen TOTA:B-Komplexe wie Smektit oder Vermiculit (d).

Bei fester negativer Ladung pro Elementarzelle, bei inaktiven Kationen an festen Zwischenplätzen entstehen TOTI-Komplexe, Glimmerminerale.

Sind inaktive Kationen zwischen 2:1-Lagen durch oktaedrische Lagen ersetzt, bilden sich 2:2-Minerale (TOTO) wie Chlorit (f), mit einem Netzebenenabstand von etwa 14 Å.

Als Wechselagerungsminerale werden unterschiedlich zusammengesetzte, quellfähige Schichtlagenfolgen smektitischer, chloritischer und illitischer Herkunft verstanden, wobei im natürlichen Zustand, nach Erhitzen und Glyzerinbehandlung verschiedene Basisabstände auftreten können.

Generell ist für die Zerfallstabilität festzuhalten, daß Si-O- und Al-O-Zwischenkettenbindungen stärker als Ca^{2+} -, Mg^{2+} -, Fe^{2+} -Bindungen, diese wiederum stärker als Na^{+} - und K^{+} -Bindungen wirken.

Ein gutes Beispiel für die Einflüsse verschiedener Bindungsarten schon innerhalb eines Minerals bietet der Illit. Beim Austausch des K^{+} -Ions in den Zwischenschichten durch Ca-, Mg-, Na- oder H-Ionen kann Wasser unter Erhöhung des Basisabstandes in die Silikatschichten eingelagert werden. Bei zunehmendem Kaliumverlust kann über randliche Aufweitung hinausgehend letztlich eine völlig aufweitbare "Vermiculit-" bzw. "Smektit-Schicht" entstehen (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1976). Bei weiterem Eindringen von Wasser in diese Zwischenschichten ist eine kontinuierliche Aufweitung bis zum vollständigen Zerfall des Minerals möglich.

Die in Tonmineralen möglichen ionaren Bindungen stehen in Beziehung zum Ionenaustauschvermögen (Abb. 8).

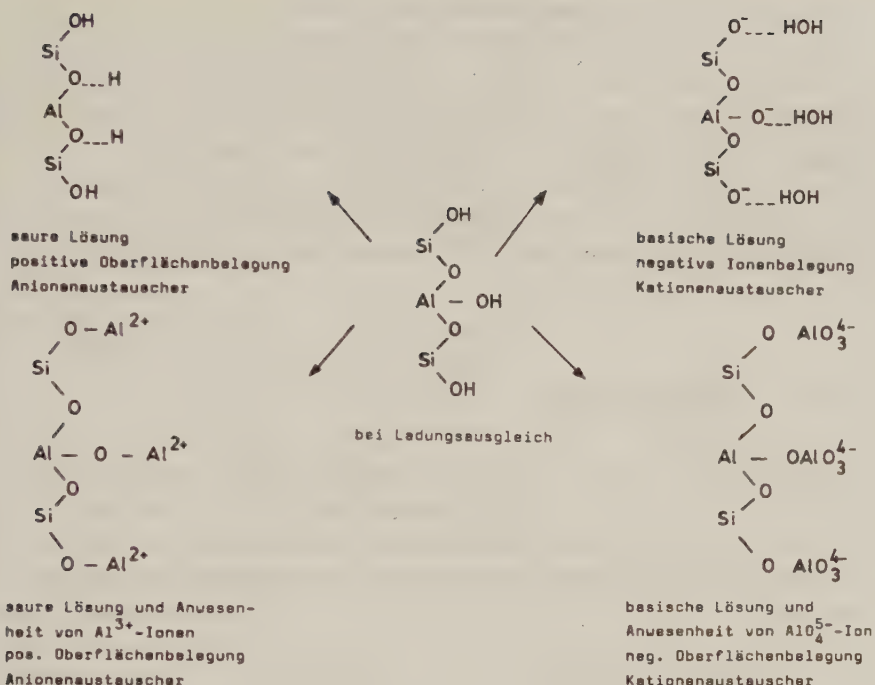


Abb. 8 Schematische Darstellung von Austauschvorgängen an "aktiven" Tonmineralflächen (nach YARIV & CROSS 1979)

Die dargestellten Ionenaustauschvorgänge sind möglich in Smektiten, Vermiculiten, Wechsellagerungsmineralen und geringfügig auch an Illiten ("aktive" Tonminerale). Kaolinite und Chlorite ("inaktive" Tonminerale) weisen dieses Verhalten relativ dazu nur in zu vernachlässigendem Maße auf.

1.3.7.1 Kationenkontakte

Der Kationenkontakt beschreibt eine Bindung von ladungstragenden Mineraloberflächen und -kanten (negativ) über zwischengelagerte Kationen und hat den Charakter einer Ionenbindung. Analoges

gilt für den viel selteneren Anionenkontakt.

Der Kationenkontakt wird stark von der Art und Konzentration der Ionen in der mineralnahen Hydrathülle beeinflusst. Der Übergang von rein "mineralischen" Ionenkontakten zu Hydrathüllen-Ionenkontakten ist fließend. Für vorliegende Arbeit ist von besonderer Wichtigkeit, daß sich das Kaliumion im Sediment und das Natriumion im Porenwasser anreichert, wenn von Sedimentation im marinen Milieu ausgegangen wird (HARDER 1967).

1.3.7.2 Mineralkontakte

Unter Mineralkontakten sind Mineralverwachsungen zu verstehen, die auf Atom- und/oder Ionenbindungen basieren. Im geotechnischen Bereich der Ingenieurgeologie werden diese Bindungen oft unter "Atomkontakt" zusammengefaßt, bzw. "Phasenkontakte" genannt.

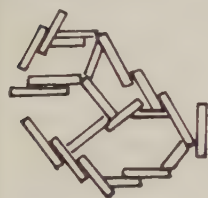
1.3.8 Das Mikrogefüge

Art und Konzentration der Feststoffe (Minerale) und der gelösten Kationen bestimmen den Aufbau des Mikrogefüges. In der Literatur angegebene Untersuchungen beziehen sich in ihrer Interpretation leider häufig auf "ideal reine" Tonminerale oder Tonmineralmischungen ohne detritische Komponenten, wie sie in der Natur nur selten auftreten. Eine sehr genaue Untergliederung auftretender Mikrostrukturen in "natürlichen" Tonen stammt von SERGEJEV (1980):

		type of microstructure	genesis
clay soils of sedimentary origin	unorientated	- honey comb - skeletal - matrix	syngenetic syn-/postgen. syn-/postgen.
	orientated	- turbulent - laminar	postgenetic syn-/postgen.
clay soils of sedimentary and hydrothermal origin		- domain - pseudoglobular - globular	

Tab. 6 Haupttypen von Mikrostrukturen
(nach SERGEJEV 1980)

Von verschiedenen Bearbeitern wurde die Zuordnung von Gefügen zu bestimmten Salzgehalten in einem Sedimentationsraum festgestellt (BJERRUM 1973).



Koagulation in
Salzwasser



Süßwasser



Suspension im schwach
brackischen Wasser

Abb. 9 Einfluß der Salinität auf die Gefügeausbildung
(nach SCHENK 1983)

Für das Mikrogefüge ist nicht nur die Einregelung der Minerale zueinander, sondern auch die Häufigkeit der Kontakte - der Grad der Aggregierung - von entscheidender Bedeutung. Dies drückt sich in der schwer beschreibbaren oder zu quantifizierenden Kompaktheit, der "Packungsdichte" des Sediments aus. Deutlich sind die Unterschiede, bei gleichem Gefügetyp, in den REM-Aufnahmen erkennbar.

<u>Gefügeart</u>		erfaßbar mit folgenden Methoden
Einzeltonminerale		REM
1.Ordnung	zu Gefügeelementen (domains) verbundene Tonminerale	
	Bildung von Elementgruppen (clusters) aus Gefügeelementen (domains)	
2.Ordnung	Aufbau von Aggregaten (peds) durch Elementgruppen (clusters)	mikroskopisch
	Anordnung von Aggregaten (peds) in einer Struktur	makroskopisch

Abb.10 Ordnungen im Mikrogefüge
(nach YONG & WARKENTEN 1975)

In jungen, nicht stark verfestigten Sedimenten können bereits Elementgruppen die höchste Gefügeeinheit darstellen (SCHENK 1983).

Während der Diagenese beginnt schon der Übergang "sperriger" Gefüge in subparallele bis parallele Gefüge. Dies führt zur Zerstörung ehemaliger Bindungen. Ein Teil der Verformungsenergie kann gespeichert bleiben (OSIPOV 1975). Durch Überlagerungsdruck sollen beim Übergang von "Kartenhausstrukturen" zu Parallelgefügen sogar Mineralumwandlungen von Smektit zu Illit nachweisbar sein (HELING 1970). Auf die gebirgsmechanischen und hydrogeologischen Aspekte der Orientierung von Tonmineralen ($\perp$ zur c-Achse) geht z.B. O'BRIEN (1970) ein. Die gebildeten Spaltflächen verringern die Scherwiderstände und erleichtern das Eindringen von Flüssigkeiten. An künstlich sedimentierten Proben konnten die genannten Mikrostrukturen von MATTIAT (1969) deutlich in elektronenmikroskopischen Untersuchungen dargestellt werden.

1.3.9 Einfluß organischer Substanz

Die Bindung organischer Substanz an Tonmineralteilchen kann an der Mineraloberfläche und im Zwischengitterbereich erfolgen. Grundlegende Untersuchungen dazu stammen von WEISS (1966, 1969), der folgende Grundtypen unterscheidet:

- organische Verbindungen auf der Partikeloberfläche der Tonminerale
- Tonminerale mit austauschbaren organischen Kationen
- Tonminerale mit polaren organischen Molekülen als Solvate
- Organo-Tonkomplexe infolge Komplexbildung mit austauschbaren Kationen
- Organo-Tonkomplexe mit austauschbaren organischen Kationen und polaren organischen Molekülen in Form quellfähiger Substanzen.

Zu berücksichtigen ist auch die Fähigkeit der organischen Substanzen, größere Wassermengen in ihre Strukturen einzubauen (BLANK & LEHMANN & STARKE 1973). O'BRIEN (1970) erläutert: "Die Gegenwart adsorbierter organischer Moleküle kann die Oberflächenladung der Tonminerale neutralisieren und bewirkt eine Sedimentation im dispergierten Zustand. Einige 10-tel Prozent bestimmter organischer Ionen in Wasser reichen aus um Tone zu dispergieren." Eine Untergliederung der Organo-Tonkomplexe konnte in vorliegender Arbeit nicht vorgenommen werden, da die analytischen Möglichkeiten nicht gegeben waren.

Eine weitere Schwierigkeit liegt darin, daß neben dem Auftreten der genannten Kolloide die Möglichkeit besteht, daß durch Reduktion von Sulfationen, die im Porenwasser auftreten können, Schwefelkolloide und kolloidale Sulfide gebildet werden können.

2. Untersuchungsmethoden und Analytik

2.1 Am Aufbau der Zerfallstabilität beteiligte petrographische Parameter (unter Angabe der Analysenmethode)

Als Ergebnis der Zerfallversuche von tonig-karbonatischen Sedimenten in Wasser und einigen wässrigen Lösungen wurde festge-

stellt, daß die Zerfallstabilität im wesentlichen von den in Abbildung 11 dargestellten Parametern abhängt.

- Der höchste Anteil an Bindungen beruht auf Alkali- und Erdalkalikationenkontakten. Zwischen Gesamtkationenaustauschkapazität (KAK) und Zerfallstabilität besteht eine gute Korrelation (s. Abb.56)). Diese ionaren Bindungen sind in zwei Gruppen zu unterteilen: in Kontakte an der festen Phase (Tonminerale) und in der fluiden Phase (Hydrathüllen und Porenwasser). Die Bestimmung der KAK und der Austauschkapazität der Einzelkationen (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} und K^{+}) erfolgte nach der Methode von MEHLICH (s. SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1976:105).

Der Gesamtmineralbestand und davon speziell der Anteil der Tonminerale wurde röntgendiffraktometrisch bestimmt (s. Kap. 2.3.2). Die austauschbaren Kationen K^{+} , Ca^{2+} und Mg^{2+} sind fast völlig an die sedimentäre Feststoffphase gebunden, während mehr als die Hälfte des Gehaltes an $\text{Na}^{+}_{\text{ak}}$ -Ionen den verschiedenen Porenwasserten zuzuordnen ist (s. Anl.9).

- Für die Bindungsstärke ebenfalls bedeutsam ist der zementierend wirkende Anteil der Karbonatkomponente (K_{Zem}). Der Karbonatanteil stimmt meist mit dem Calcitgehalt überein, der nach der SCHEIBLER-Analyse bestimmt wurde (s. Kap.2.3.1). Vom Gesamtkarbonatgehalt abzuziehen war der Anteil des Karbonates, der als Detritus oder als Fossil vorlag, um auf den Prozentsatz an Karbonatzement schließen zu können (der in rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (REM), s. Kap. 2.3.9) kontrolliert wurde). Zur Erfassung des Anteils der detritischen und Fossilkarbonatkomponente wurden Serien von Dünnschliffen (DS) ausgewertet (s. Kap. 2.3.8). Dabei wurden in den Dünnschliffen die Flächenintegrale der detritischen Komponenten und der karbonatischen Fossilien an der Gesamtfläche ermittelt. Der Anteil dieser Flächen wurde in M.% umgerechnet und vom Gesamtkarbonatgehalt abgezogen. Der verbleibende Rest stellt den Prozentsatz an Karbonatzementkomponente der Gesteinsmatrix dar.

- Die am wenigsten genau bestimmbare Bindungsart in den untersuchten Proben stellt die Verkieselung (V_{SiO_2}) dar. Ihr Einfluß auf die Gesamtbindungsstärke ist hier in jedem Fall aber als gering anzusehen. Der Gesamtgehalt an Kieselsäure wurde röntgenfluoreszenzanalytisch (RFA) bestimmt. Von diesem wurde der aus

dem Mineralgehalt berechnete SiO_2 -Anteil abgezogen. Die Restmasse wurde als amorpher Kieselsäurezement gewertet. Dessen Nachweis in REM-Aufnahmen gestaltete sich jedoch häufig sehr schwierig.

- Ebenfalls nur näherungsweise konnte der Einfluß des organischen Kohlenstoffes (C_{org}) auf die Zerfallstabilität bestimmt werden. Die Messung des C_{org} erfolgte nach der LECO-Methode (s. Kap. 2.3.5). Da in den Dünnschliffauswertungen bis auf wenige Ausnahmen kein organischer Detritus gefunden werden konnte, wurde der Anteil an C_{org} einer Huminstoff- bzw. Tonmineralhuminstoffkomponente zugerechnet. Wie die Korrelation in Abbildung 54 zeigt, wirkt diese Komponente ab einem Schwellenwert von etwa 0,55 M.% dispergierend bzw. zerfallsteigernd. Die sicher wichtigen Vorgänge im kolloidalen Bereich konnten jedoch nicht genauer untersucht werden, da geeignetes Analysengerät nicht zur Verfügung stand.

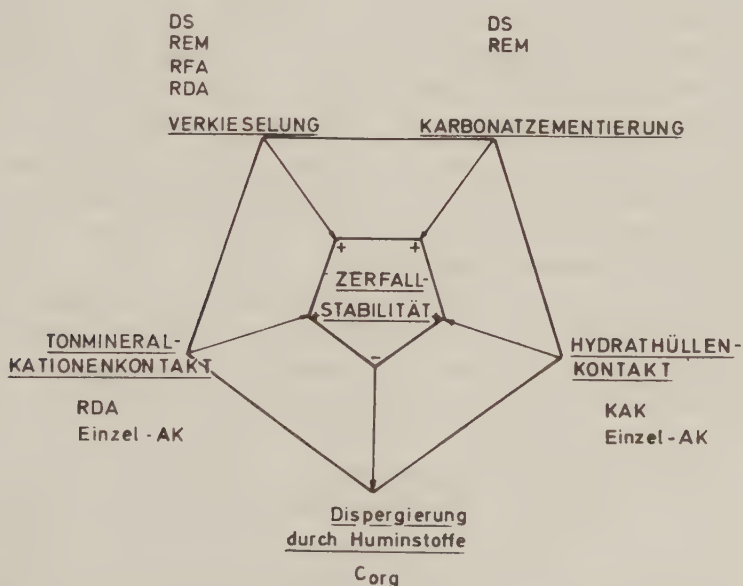


Abb.11

Am Aufbau der Zerfallstabilität beteiligte petrographische Parameter (unter Angabe der Analyse-methode)

Es sei der Hinweis erlaubt, daß zahlreiche weitere hochinteressante Untersuchungsgeräte und -methoden nicht eingesetzt werden konnten. Dazu gehört u.a. die Messung der spezifischen Oberflächen. Hier konnten die Überlegungen über den Einfluß der Dichte bestimmter austauschbarer Kationen pro Einheit spezifischer Oberfläche nur im theoretischen Ansatz erfolgen. Noch sehr wenig ist über einen anderen Problemkreis bekannt - der Bestimmung des Porenwasserchemismus (z.B. der Extraktion von Porenwasser ohne selektive Ionentrennung, vgl. MARCHIG 1973). Weitere Untersuchungen hierzu wären dringend notwendig.

2.2 Probenbeschreibung und stratigraphische Lage

Die für die Zerfallversuche verwendeten Proben wurden größtenteils Bohrkernen ($\varnothing=100\text{mm}$), selten als Handstücke übertägigen Aufschlüssen entnommen (s. Anl.1). Soweit wie möglich wurde beim Bohrvorgang darauf geachtet, daß der Bohrdruck so gering wie erforderlich gehalten wurde, um ein "Zerdrehen" der Kerne und damit eine mögliche Störung des Gefüges und Mikrogefüges zu vermeiden. Größtmögliche Reinheit der Spülung war ebenfalls zu gewährleisten. Die Handstücke wurden aus etwa 0,3 m Tiefe unter der Geländeoberkante (GOK) genommen. Bei sämtlichen Proben wurde nach dem Einschweißen in Plastikfolie auf kühle, aber sicher frostfreie Lagerung geachtet.

Die laufende Nummer (lfd.Nr), die entsprechende Sonderprobennummer (F_{KT} -Nr.), die Teufenlage (Teufe/m u.GOK), die Probenart, die stratigraphische Lage, die Nummer der topographischen Karte 1:25 000 (TK), sowie Hoch- und Rechtswerte der Probennahmepunkte sind in Anlage 11 zusammengefaßt.

Die Sonderprobennummer wurde der laufenden Nummer zur weiteren Bearbeitung (speziell der statistischen Auswertung) zugeordnet, nachdem einige Proben nach Versuchsdurchführung ausgeschieden werden mußten. Dies war dann der Fall, wenn kein Probenmaterial zu einer Wiederholung des Versuches mehr vorhanden war oder trotz vorhergehender makroskopischer Untersuchung der Probe folgende Störparameter auftraten:

- Auftreten von größeren Einzelfossilien oder Fossillagen kleiner Makrofossilien (z.B. teilweise dichte Lagerung von kleinsten Belemnitenrostren in Bohrkernproben des Unteralb) (gilt für die Proben mit lfd.Nr. 8,27,28,29,33,34,37,38,39, 40,45 und 53)
- Einschluß kleiner Phosphorit- und Toneisensteingeoden im Probenkörper (gilt für die lfd.Nr. 8,37,45,66,67 und 69)
- Zerfall während des Versuches an vorgegebenen Störflächen, wie Mikrorissen (die z.T. auch im Dünnschliff nachweisbar waren), da damit die Homogenität des Probenkörpers nicht gewährleistet war (gilt für die Proben der lfd.Nr. 57,72,74,76,77 und 78).

Die Gesteinsproben entstammen alle Unterkreidesedimenten in Südostniedersachsen. Die Bohrungen und Aufschlüsse liegen in einem Dreieck zwischen Hannover - Hildesheim und Braunschweig (Anl.1).

UNTER - KREIDE					petrographische Kurzbeschreibung	Faziesraum
Wealden	Valangin	Hauterive	Barrême	Apt		
Unteralb	Mittelalb	Oberalb				

Abb.12 Stratigraphische und fazielle Einstufung der Proben (Lfd.Nr. 1-78)

2.3 Einzelanalytik (Methodik und Ergebnisse)

2.3.1 Karbonatanalyse

Die Bestimmung des Karbonatgehaltes wurde nach der SCHEIBLER-Methode durchgeführt. Die ermittelten Karbonatwerte liegen zwischen 0 Gew.% und 28 Gew.%. Die Sedimente sind als Tone bzw. Tonsteine bis tonige Mergelsteine anzusprechen. Es besteht eine gute Korrelation zwischen den Werten der SCHEIBLER-Bestimmung, den CaO-Messungen der Röntgenfluoreszenzanalyse und den Flächenintegralen des Calcithauptpeaks der Röntgendiffraktogramme. Die Auswertungen der Dünnschliffe und elektronenmikroskopischen Aufnahmen ergaben, daß ein Großteil des Karbonates nicht als Detritus oder als Fossil- bzw. Fossilischenbruchstück, sondern als Zement in der mikro- bis kryptokristallinen Matrix vorliegt. Es bestehen starke Unterschiede zwischen den stratigraphischen Einheiten. In Anlage 2 sind die Einzelmeßwerte des Karbonatgehaltes aufgeführt.

Zur quantitativen Abschätzung des reinen Karbonatzementanteils wurden in den Dünnschliffen (ausgewählt für die jeweiligen stratigraphischen Einheiten) die Flächenintegrale der Einzelkomponenten (als Detritus Quarz, Karbonate, Feldspat sowie Pyrit u.a.) und der erkennbaren Fossilien oder Fossilbruchstücke bestimmt und über ihr Verhältnis zur gesamten Abbildungsfläche in %-Anteile umgerechnet. Das Vorgehen ergibt ein der Modalanalyse entsprechendes Ergebnis. Der Unterschied zwischen real analysiertem Karbonatanteil und dem in eben genanntem Verfahren gewonnenem wurde als Größenordnung für die in der kryptokristallinen Matrix verborgene Karbonatzementkomponente gewertet.

2.3.2 Röntgendiffraktometrische Mineralbestimmung

Die unbehandelte Gesamtprobe und die Fraktion $<2\mu\text{m}$ jeder Probe wurden röntgendiffraktometrisch analysiert (Röntgendiffraktometer PHILIPS PW 1310). Hauptkomponenten (>20 Gew.%) stellen die Minerale Calcit,

Quarz, die aufweitbaren "aktiven" Tonminerale (Smektitreihe, Vermiculit, Wechsellagerungsminerale), die Illit-/Glimmergruppe und Kaolinit. Sie können auch als Nebekomponenten (20 -5 Gew.%) oder als Spuren (<5 Gew.%) auftreten. Weiterhin konnten folgende Spurenminerale bestimmt werden: Dolomit, Feldspat, Chlorit, Pyrit, Gips und Klinoptilolith.

Die Identifizierung der Minerale beruht auf den Werten der ASTM-Kartei und auf Angaben von WARSHAW & ROY (1961) und NEMECZ (1981).

Es wurden lufttrockene Texturpräparate (zur semiquantitativen Auswertung), Glyzerintexturpräparate (zur Trennung der Smekтите, Vermiculite, Wechsellagerungsminerale und des Chlorits nach WARSHAW & ROY 1961) und über 4 Stunden auf 560°C erhitzte Präparate (zur Unterscheidung Kaolinit/Chlorit) untersucht.

Die Smekтите, Vermiculite und Wechsellagerungsminerale wurden unter dem Oberbegriff "aktive, aufweitbare" Tonminerale (ATM) zusammengefaßt, da sie sich, bezogen auf die Aufgabenstellung, untereinander wenig, von der Illit-/Glimmergruppe und Kaolinit/Chlorit in ihren Eigenschaften aber signifikant unterscheiden. Die Interpretation der Röntgendiagramme nach WARSHAW & ROY (1961) ergab, daß es sich bei den Smektiten um Ca-/Mg-Montmorillonite handelt.

Die Angabe quantitativer Mineralanteile ist aus vielerlei Gründen (Textureinfluß bei der Präparation, Halbwertsbreite, Massenschwächungskoeffizient, Fehlordnung der Einzelkomponenten u.v.a.m.) außerordentlich schwierig. Außer dem Karbonatgehalt sind alle M.-%-Angaben als semiquantitative Annäherung zu betrachten. Geht man von sorgfältiger, gleichartiger Präparation aus, dürfte das Verhältnis geeigneter Flächenintegrale auswertbar sein. Zu beachten ist besonders, daß SiO₂ nicht nur als Quarzmodifikation, sondern auch als amorphe Phase auftreten kann. Auch der unterschiedliche Fehlordnungsgrad speziell des Illites und des Kaolinites erschwert einen Vergleich von Probe zu Probe. Die Flächenintegrale der Tonmineralhauptpeaks wurden vor der Umrechnung auf 100 M.% im Gesamtmineralbestand mit Faktoren nach NIEDERBUDE (1980) belegt. Die Einzelmeßwerte sind in Anlage 2 dargestellt.

2.3.3 Bestimmung der Gesamtaustauschkapazität (KAK), der austauschbaren Kationen (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} , Na^{+}) und des Chloridgehaltes

Die Gesamtaustauschkapazität (KAK) wurde nach MEHLICH (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1976:105) bestimmt und in meq/100g Probe angegeben. Die KAK-Meßwerte liegen zwischen 11,2 und 45,8 meq/100g. Es besteht eine gute positive Korrelation zwischen der KAK und dem Gehalt an aufweitbaren Tonmineralen (ATM). Die Einzelmeßwerte sind Anlage 3 zu entnehmen.

Nach der gleichen bodenkundlichen Methode erfolgte die Bestimmung einzelner austauschbarer Kationen (AK). Die Werte für das Ca^{2+} -Ion reichen von 3,4 bis 53,2 meq/100g, für das Mg^{2+} -Ion von 1,1 bis 6,7 meq/100g, für das K^{+} -Ion von 0,8 bis 2,8 meq/100g und für das Na^{+} -Ion von 0,3 bis 51,4 meq/100g.

Die hohen Werte an AK für Ca^{2+} korrelieren mit hohen Karbonatanteilen im Gestein, die für Na^{+} mit der Salinität des Grund- und damit des Porenwassers.

K^{+} stammt größtenteils aus dem Illit, Mg^{2+} aus den aufweitbaren Tonmineralen, speziell dem Smektit. Na^{+} dürfte hauptsächlich der Porenlösung zuzuordnen sein. Gebunden an die Salinität des Porenwassers (s. auch Cl^{-} in Anl.3) ist Na^{+} schwach teufenabhängig (s. Abb.14: Korrelation Na^{+} zu Teufe für die Proben 1-65). Für die Proben 1-78 wurde auch der Chloridgehalt bestimmt. Er liegt zwischen 0,04 und 12,6 meq/100g und hängt ebenfalls von der Teufe ab.

Die Sulfatanteile schwanken zwischen 1,3 und 13,9 meq/100g. Für die untersuchten Albproben liegen die Sulfatgehalte zwischen 1,3 und 2,9 meq/100g, für die Barremeproben zwischen 2,5 und 7,1 meq/100g, für die Aptproben bei 3 meq/100g und steigen in den Übertageaufschlüssen entnommenen Hauteriveproben auf 13,9 meq/100g an.

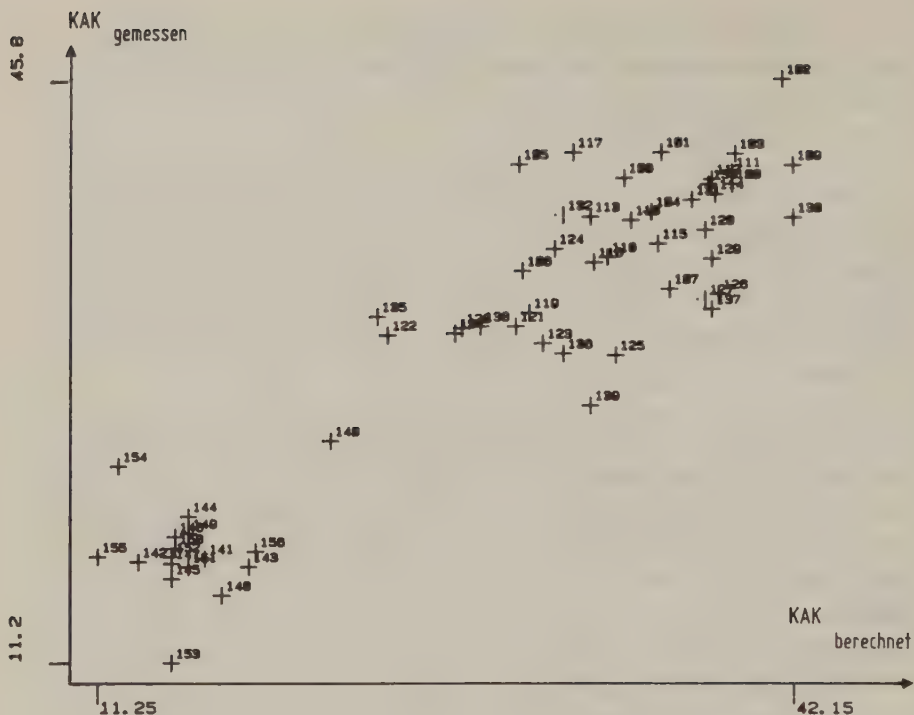


Abb.13 Korrelation von $KAK_{\text{theor.}}$ gegen KAK_{gemessen}

Zwischen der nach MEHLICH bestimmten Kationenaustauschkapazität (KAK) und einer theoretisch ermittelten KAK besteht eine hohe Korrelation ($r = 0.914273$), vgl. mit Abb.13. Die theoretische KAK wurde aus dem M.-%-Anteil an Tonmineralen der jeweiligen Probe und den empirischen Mittelwerten für bestimmte Tonminerale in natürlichen Systemen (ATM = 90 meq/100g, Illit = 30 meq/100g, Kaolinit = 15 meq/100g) errechnet.

Dies wird auf Grund der bestehenden Erfahrungen als Hinweis auf die Zulässigkeit einer Bewertung der röntgendiffraktometrisch bestimmten Massenverhältnisse aus den Flächenintegralen der jeweiligen Tonminerale mit den Faktoren nach NIEDERBUDE (1980) gewertet.

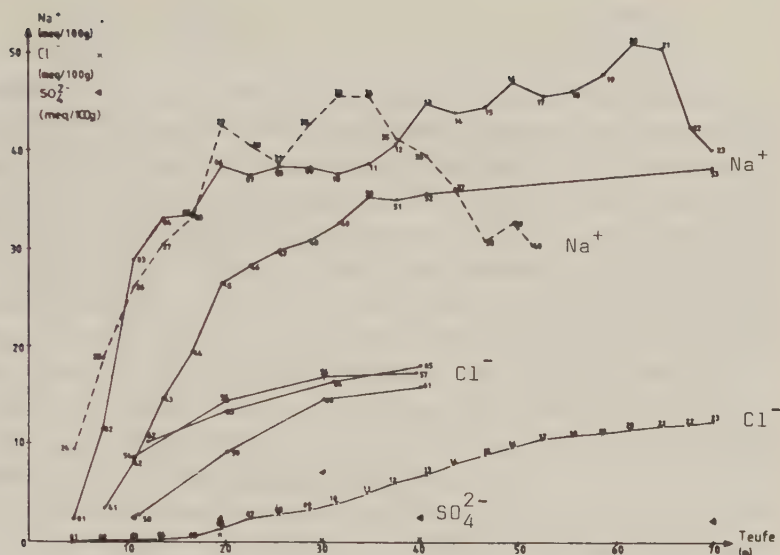


Abb.14 Tiefenabhängigkeit der Na^+ -, Cl^- - und SO_4^{2-} -Werte
(geordnet nach lfd. Probennummer und den Einzelauf-
schlüssen s. Anl.11)

In vorliegender Untersuchung zeigt sich, daß bis in eine Teufe von 40 m der Na^+ -Ionengehalt im Porenwasser und damit die Ionenkonzentration kontinuierlich (Prb.54-65) oder zuerst steil (Prb. 1-53), dann abflachend ansteigt. Teilweise ändern sich die Werte sprunghaft.

Zwischen Probe 34 und 40, d.h. ungefähr von 35-55 m Tiefe, geht der Na^+ -Anteil sogar stark zurück. Dies ließe sich durch unterschiedlich starke Durchströmung des Gebirges mit Formationswässern aus nahegelegenen Salzstöcken an Strömungs- und Kluftflächen erklären. Dagegen spricht der kontinuierliche Anstieg des Chlorigehaltes der Proben 1-23. Zwischen Na^+ - und Cl^- -gehalten besteht eine große Differenz, die man z.T. durch die Sulfatgehalte erklären kann.

2.3.4 pH-Wert

Der pH-Wert der Sedimentprobe wurde elektrometrisch bestimmt (mit 0,01m CaCl_2). Er reicht von 6,4 (Einzelwert) bzw. 7,1 bis 9,3 (s. Anl.3). Der pH-Wert beschreibt die Acidität des gesamten Probenkörpers. Er korreliert sehr gut mit dem Gehalt an Na^+ -Ionen und dem C_{org} -Wert. Die gute Korrelation von pH-Wert und Anteil an organischer Substanz deutet darauf hin, daß die organische Substanz als Huminsäurekomplex auftritt. Dies deckt sich mit der Auswertung der Dünnschliffe, die ergab, daß außer bei den Wealdenproben so gut wie keine Partikel organischer Substanz (z.B. kohlig, terrigener Detritus) gefunden werden konnten. Übergänge reiner Huminsäurekomplexe zu Tonmineralhuminsäurekomplexen konnten aus analytischen, technischen Gründen trotz der vermutlichen Bedeutung für die Fragestellung nicht untersucht werden.

2.3.5 Bestimmung des Anteils an organischem Kohlenstoff (C_{org})

Der Gehalt an organischem Kohlenstoff (0,32 bis 2,34 M.%) wurde nach der LECO-Methode bestimmt (trockene Oxidation im Sauerstoffstrom). Die Einzelwerte (s. Anl.3) liegen meist unter der 1%-Grenze für kenoxische-anoxische Sedimentationsbedingungen.

2.3.6 Korngrößenverteilung

Die verschiedenen Methoden zur Feststellung der Korngrößenverteilung ergeben abhängig von der mineralischen Zusammensetzung der Probe unterschiedliche, z.T. stark differierende Ergebnisse. Ursache dafür sind die jeweils vorherrschenden Bindungsverhältnisse zwischen den Mineralen, Aggregaten und Körnern. Die Dispergierbarkeit hängt wegen der gleichen Ursachen, den physikochemischen Bindungsarten und -stärken eng mit der Zerfallstabilität zusammen.

2.3.6.1 Korngrößenbestimmung nach "Ultraschallmethode"

Die unter Anwendung der Ultraschalldispergierung gewonnenen Meßwerte reichen von 46,2 bis 65,7 M.% für die Kornfraktion $< 2\mu\text{m}$. Die untersuchten Proben liegen also meist im Bereich toniger Schluffe und schluffiger Tone. Der Feinsandanteil beträgt fast immer unter 1 M.%, er erreicht nur in einem Fall 6,3 M.%. Die Meßwerte finden sich in Anlage 4.

Die Bandbreite der Meßwerte wird als eng genug angesehen, den Einfluß der Korngrößenverteilung bei der Gesamtinterpretation der Zerfallversuche nicht besonders als Variable mitberücksichtigen zu müssen.

2.3.6.2 Korngrößenverteilung nach "bodenkundlicher Methode"

An Stichproben wurde neben der Bestimmung nach Ultraschalldispergierung die Kornverteilung nach dem ATTERBERG-Verfahren ermittelt. Die Werte liegen zwischen 47,5 und 66,1 M.% (s. Anl.4) für die Fraktion $< 2\mu\text{m}$.

2.3.7 Röntgenfluoreszenzanalytik (RFA)

Folgende Hauptelemente wurden röntgenfluoreszenzanalytisch ermittelt: SiO_2 , (TiO_2) , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 und SO_3 (s. Anl.5).

Korrelation mit Werten der röntgendiffraktometrischen Mineralbestimmung und den Kationenaustauschuntersuchungen dienten zur Überprüfung der Ergebnisse.

2.3.8 Dünnschliffuntersuchungen

Die Auswertung der Dünnschliffe pelitischer Sedimente der Unterkreide ist wegen der häufig kryptokristallinen Matrix schwierig.

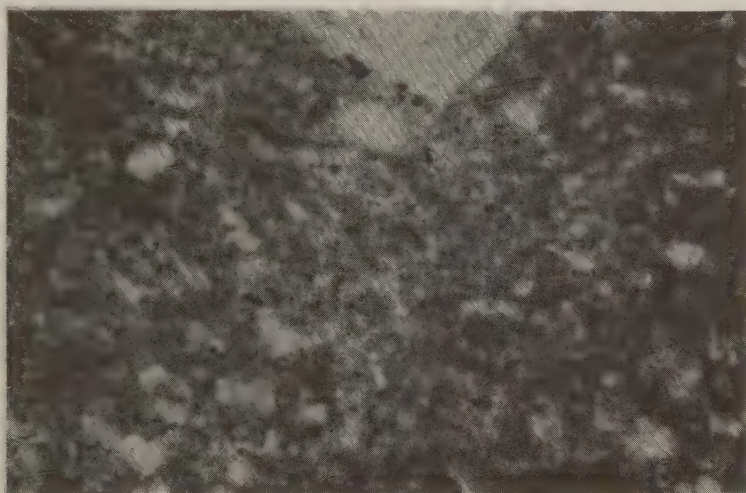
Zu der Gesamtgesteinszusammensetzung mittel bis mäßig beitragende Komponenten (hier meist detritische Quarze und Karbonate) schwimmen ohne Kornkontakte in einer tonigen, mehr oder weniger karbonatischen mikro- bis kryptokristallinen Grundmasse. Die analysierbaren Bestandteile der Matrix (vorherrschend Smektit, Wechsellagerungsminerale, Illit, Muskovit, Kaolinit; akzessorisch Klinoptilolith, Pyrit, Feldspäte, Dolomit, Gips und Chlorit) stellen wahrscheinlich nicht die mineralische Grundzusammensetzung zur Zeit der Sedimentation dar (vgl. KEMPER 1982). Umfangreiche diagenetische Veränderungen sind eingetreten. Sie reichen von der Halmyrolyse bis zu spät-diagenetischen Verdrängungen und Mineralumwandlungen (DE SEGONZAC 1970, VELDE 1983). Es muß dabei auch zu starken Variationen des Porenwassers gekommen sein (z.B. durch Ionen austauschvorgänge und Konzentrationsänderungen). Es wurde ein varietätenreiches, eng verwachsenes Mineralgemenge gebildet. Durch eine möglichst genaue Aufnahme (Bildung von Flächenintegralen aus dem Dünnschliff) und Beschreibung der Präparate wurde versucht, zumindest eine semiquantitative Abschätzung wichtiger Komponenten geben zu können. Andere Untersuchungen (wie Bestimmung des Gesamtmineralbestandes durch Röntgendiffraktometrie) wurden miteinbezogen. Dies gilt z.B. für die Untergliederung des karbonatischen Anteils in detritische Komponenten, Fossilreste und Zement in der Matrix.

Hervorragend geeignet zu einer vertieften Identifikation von Mineralspezies und Mikrogefüge ist der Einsatz des Rasterelektronenmikroskops. Eine sicher repräsentative Anzahl von REM-Präparaten konnte in vorliegender Arbeit nicht untersucht werden (s. Kap. 2.3.9).

Nachdem sich bei der Auswertung der Dünnschliffe ergab, daß sich zumindest die Proben aus denselben stratigraphischen Einheiten meistens sehr ähnlich darstellen, wird hier auf eine Diskussion der Einzelergebnisse verzichtet und nur eine Zusammenfassung gegeben.

Die untersuchten Proben des Alb (1-53) setzen sich aus schluffigen Tonsteinen mit stark wechselnden Karbonatanteilen zusammen (s. Abb.15). Mikroskopiert wurden die Proben 3,6,11,15,20,

28,34,38,45,49,52 und 53 (s. Kap. 2.2). Nicht eingeregelter detritischer Quarz- und Calcitkörner schwimmen ohne erkennbare Kornkontakte in einer mikro- bis kryptokristallinen, smektitisch-illitischen Grundmasse (Abb.15).



100μm —

|| Nicols

Abb.15 Dünnschliffbild einer Albprobe (Nr.3)
(kryptokristalline, smektitisch-illitische Tonmatrix mit Quarz- und Calcitdetritus und Pyritaggregaten)

Das Gefüge ist sehr dicht und schwach eingeregelt. Den Hauptanteil detritischer Partikel (Einzelkomponenten) stellen splittartige Quarzkörner, die randlich oft stark angelöst sind. Ihre Korngröße variiert wenig und bleibt im Mittel zwischen 80 und 100 μm. Größere Quarzkomponenten treten so gut wie nicht auf. Die in den REM-Aufnahmen der Unterhalbpräparate teilweise gut sichtbare Verkieselung von Einzelkomponenten, speziell der Tonminerale, deutet sich durch eine etwas stärkere Gesamtauslöschung (weiß-grau, undulös) in den Proben 15,20,28 an.

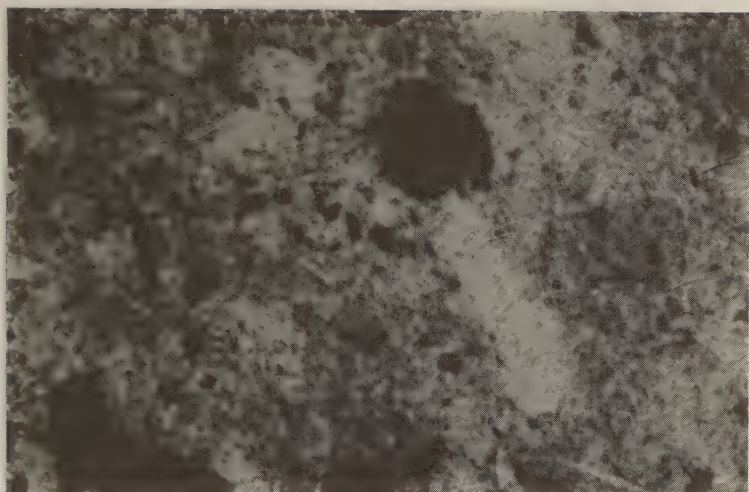
Die detritischen Calcitkörner zeigen wie die Quarze häufig angelöste Ränder. Sie sind als Korn im Mittel etwas größer als

diese (100-150 μm). Auch hier ist ein diffuser Übergang in die Matrix möglich. Weiterhin wurden calcitische Fossilreste und calcitische Füllungen (als Blockzement und Palisadenstruktur) von Hohlräumen (s. Prb.6) im Fossil (Foraminiferen) sowie calciterfüllte Mikrorisse (s. Prb.52) gefunden. Zur Abschätzung des Calcitanteils an obengenannten Einzelkomponenten wurden je Dünnschliff einige repräsentativ wirkende Ausschnitte ausgewählt, deren Gesamtfläche ermittelt, die calciterfüllten Flächen auf Folie gezeichnet, planimetriert und das Verhältnis ermittelt. Es zeigte sich, daß der Anteil detritischen Calcits, "Fossilcalcits" und Calcits als Füllung von Hohlräumen in etwa mit dem Gesamtkarbonatgehalt korreliert. Zwischen Gesamtkarbonatgehalt und im Dünnschliff bestätigten Calcit besteht eine gesicherte größere Differenz. Abhängig von der stratigraphischen Einheit liegen bis zu 80 % des Calcits als Zementkomponente in der mikro- bis kryptokristallinen Matrix vor. Bestätigt wird dies durch die REM-Aufnahmen von Alproben, wo die Zementierung der Partikel durch Calcit sich teilweise sehr schön zeigt (s. Kap. 2.3.9). Es handelt sich größtenteils um Meniskenzementierung.

Der Anteil an nicht calcitischer Komponente am Gesamtkarbonatgehalt ist im allgemeinen sehr niedrig. Vereinzelt treten Dolomite und Sideritkristalle auf. In den Proben 41 bis 52 finden sich etwas mehr Dolomitpartikel, bleiben aber immer im akzessorischen Bereich.

Vereinzelt sind senkrecht geschnittene Glimmerblättchen (Muskovit) erkennbar, die zwar einer sehr schwachen Schichtung zu folgen scheinen, aber nicht horizontal gut geschichtet vorliegen. Die Erhaltung der Mineralkanten ist meist gut.

In ähnlich geringer Menge treten einzelne Glaukonitnester (s. Abb.16) auf. Sie sind sämtlich dadurch ausgezeichnet, daß ihre Ränder aufgelöst erscheinen und ein diffuser Übergang in die smektitisch-illitische Matrix erfolgt. Sehr selten kann man auch randliche Anwachsungen eines Glaukonitaggregates an randlich stark aufgelösten Quarzkörnern beobachten.

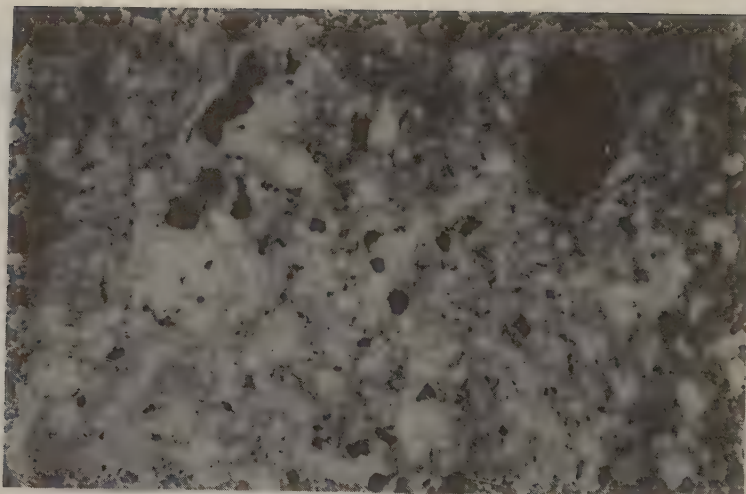


100µm ———

|| Nicols

Abb.16 Dünnschliffbild einer Albprobe (Nr.7)
(Glaukonitkorn, detritischer Quarz und Calcit und
Pyrit in kryptokristalliner Matrix)

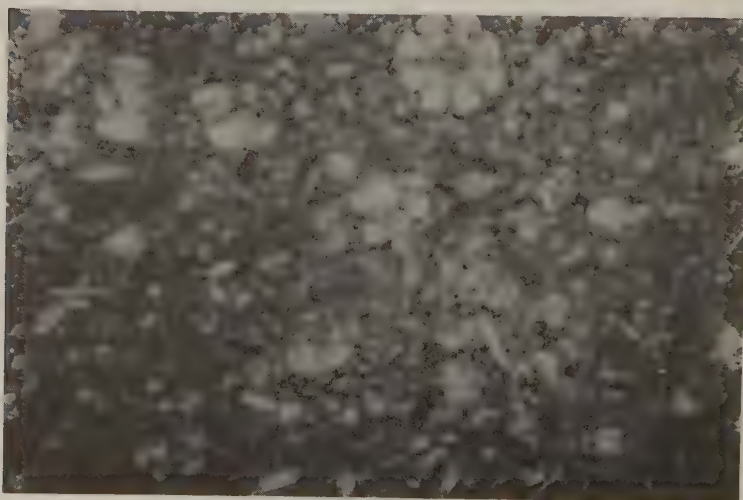
Relativ häufig erscheint Pyrit im Dünnschliffpräparat (s. Abb. 17). er kommt in verschiedensten Ausbildungen vor, am häufigsten als traubenförmiges Aggregat ("Himbeerpyrit"). Er tritt auch massig als Füllung eines Mikrorisses oder als Teilfüllung von Foraminiferenhohlräumen auf. Besonders interessant erscheinen sehr selten erkennbare framboidale Pyritaggregate, an die sich von allen Seiten Glimmerblättchen angelagert haben. Vereinzelt sind in den Dünnschliffen mittelbraune "Wolken" oder Schlieren zu sehen, die als Phosphoritfällungen gedeutet werden könnten. Ein Zusammenhang mit der schon makroskopisch erkennbaren, teilweise starken Bioturbation erscheint möglich. Gelbliche Schlieren dürften als Opal-CT angesehen werden, zumindest dann, wenn sie mit Klinoptilolith zusammen auftreten (ZIMMERLE 1982).



100µm 

|| Nicols

Abb.17 Dünnschliffbild einer Albprobe (Nr.34)
(Aggregate kugelter "Himbeerpyrite")



100µm 

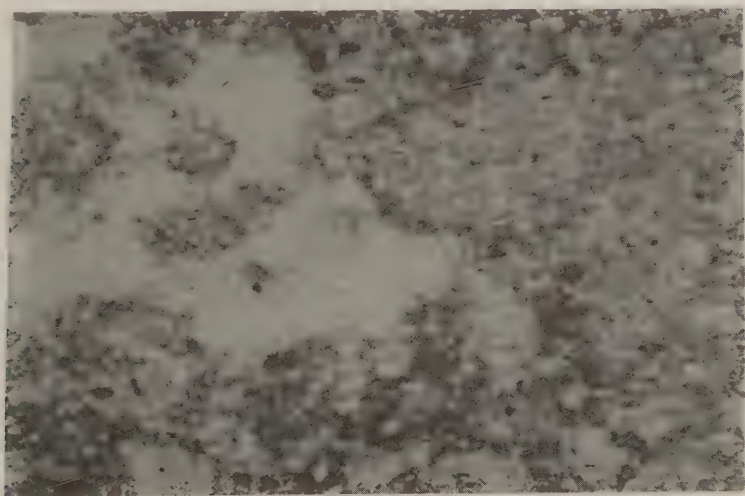
|| Nicols

Abb.18 Dünnschliffbild einer Albprobe (Nr.45)
(Fossilreicher, mergeliger Mittelalbtone mit
planktonischen Foraminiferen -Hedbergellen- und dem
Querschnitt eines Seeigelstachels)

Abb.18 zeigt deutlich den durch Fossilien verursachten Karbonatanteil eines Mittelalbtonsteines (planktonische Foraminiferen und Querschnitt eines Seeigelstachels).

In Probe 52 treten etwas häufiger als sonst nadelige, stäbchenförmige Partikel auf. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um Rutilmikrolithe. Hinweise auf im Dünnschliff erkennbare Partikel organischer Zusammensetzung wurden nicht gefunden. Offener Porenraum tritt so gut wie nicht in Erscheinung.

Die Proben des Apt (69-71) sind denen des Alb, was Gefüge und Verteilung der Einzelkomponenten betrifft, generell-ähnlich (s. Abb.19). Nur der Calcitanteil in Fossilresten und Detritus liegt nach der Auswertung der Flächenintegrale des Calcits im Dünnschliff im Vergleich zum Gesamtkarbonatgehalt weit höher. Der Anteil des Karbonatzements in der mikro- bis kryptokristallinen Matrix liegt nach dieser Abschätzung bei etwa 40 M.%.



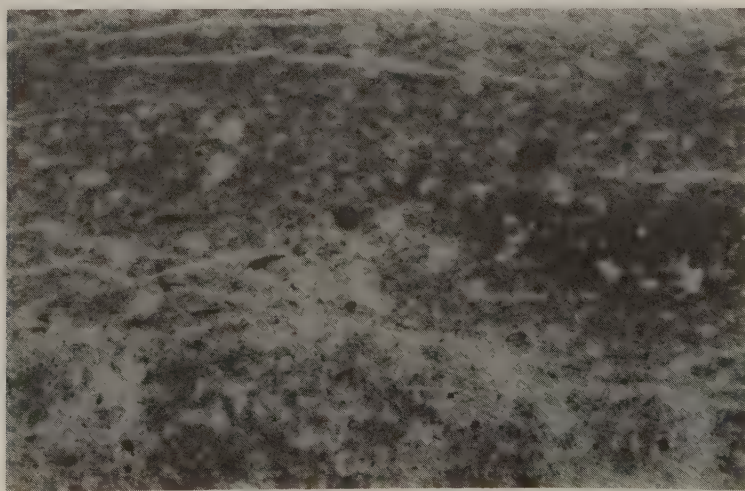
500µm ————

|| Nicols

Abb.19 Dünnschliffbild einer Aptprobe
(detritische Calcitkomponenten und Mikrofossilien -
planktonische Foraminiferen + in kaolinitisch-
illitischer Matrix)

Die Proben des Barreme (54-65) sind mittel- bis dunkelbraun und meist gut geschichtet bis lagig-schlierig (s. Abb.20). Sie sind durch starken Bohrdruck oft stark zerrissen, was auch bei den Zerfallversuchen zu Schwierigkeiten bei der Probenauswahl führte. Als Dünnschliffe untersucht wurden die Proben 54,57,60, 62 und 65. Die Auswertung zeigte, daß sie nahezu identisch sind, was auf große Homogenität des Sediments hindeutet.

Es handelt sich bei allen Proben um sehr schwach karbonatische bis karbonatfreie (0-5 M.%), stark schluffige Tonsteine. Eine große Zahl nicht eingeregelter Quarzkörner schwimmt ohne erkennbare Kornkontakte in kaolinitisch-illitischer, mikro- bis kryptokristalliner Matrix. Die Schliffe senkrecht zur Schichtung löschen im Gesamtbild merkbar aus. Die Korngröße der einzelnen detritischen Quarze schwankt zwischen 50 und 120 μm . Die Kornform der ehemals splittrigen Körner entspricht wegen der starken randlichen An- und Auflösung etwa dem Typ "subangular" bis "subrounded" nach POWERS.

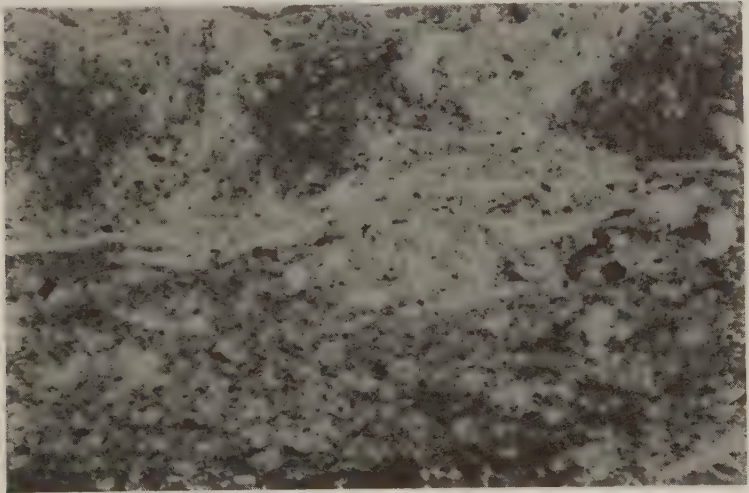


100 μm ———

|| Nicols

Abb.20 Dünnschliffbild einer Barremeprobe (Nr.52)
(detritische Quarze und Pyrit in kaolinitisch-illitischer, kryptokristalliner Matrix)

Calcitischer Detritus ist bis auf wenige Ausnahmen im Schliff nicht erkennbar. Senkrecht geschnittene Glimmerblättchen (Muskovit) treten sehr selten und dann leicht eingeregelt auf. Sie erscheinen kleiner als die Glimmerblättchen der Albproben ($< 80\mu\text{m}$). Ebenfalls nur vereinzelt finden sich Glaukonitnester, die fast alle randlich diffus in die tonige Matrix übergehen (s. Abb.21). Pyrit tritt in den Dünnschliffen des Barreme sehr häufig auf. Seine Wachstumsformen reichen von idiomorphen Einzelkristallen über "Himbeerpyrit-Knöllchen" bis zu ausgedehnten Lagen und Konkretionen. Davon abgesehen erscheinen die dunklen Schlieren in den Schliffen unter schräg einfallendem Auflicht deutlich gelb aufleuchtend. Pyrit kommt feindispers verteilt und häufig in allen Proben vor.



100 μm ———

|| Nicols

Abb.21 Dünnschliffbild einer Barremeprobe (Nr.54)
(detritische Quarze, Glaukonit, Glimmerblättchen und viel Pyrit in kryptokristalliner, kaolinitisch-illitischer Matrix)

Der Anteil organischer Substanz liegt mit etwa 1,5 M.% im Mittel deutlich höher als bei den Albproben. Es finden sich daher, wenn auch selten, längliche, leicht kantige Partikel terrigenen, organischen Detritus' im Dünnschliff. Der Inhalt an Fossilien ist außerordentlich spärlich.

2.3.9 Elektronenmikroskopie (REM) und Bestimmung der Elementverteilung

Ausgehend von der Genese des Gesteins spielen Mineralzusammensetzungen der detritischen Komponenten (hier Smektit, Wechsellagerungsminerale, Illit, Kaolinit, Quarz, Calcit, akzessorisch Dolomit und Feldspäte) und Sedimentationsraum (hier bis auf brackisch-limnischen Wealden rein marine Unterkreide) die Hauptrolle. Während der Verfestigung der Klastite treten vielfältige Möglichkeiten von halmyrolytischen bis spätdiagenetischen Mineralumwandlungen, wie der Genese von Zeolithen (Klinoptilolith) oder der Bildung authigener Illite, auf. Ebenso kann es zur "Rückbildung" zersetzter, alternierter Schichtsilikate gekommen sein, wie zur Illitbildung aus Smektiten und Wechsellagerungsmineralen. Das derzeit analysierbare Bild des Mikrogefüges wird also von der Summe aller Vorgänge seit der Sedimentation und der Diagenese geprägt. Veränderungen im Chemismus der Porenwässer übten ebenfalls Einflüsse aus (KEMPER 1982, HELING 1970).

Ob das Mikrogefüge trotz sorgfältigster Präparation und Aufnahme hundertprozentig mit den Zuständen im Gesteinsverband übereinstimmt, ist zu bezweifeln. Allein die Druckentlastung bei Entnahme einer Bohrprobe führt zum Freisetzen der durch den Auflastdruck erzeugten, gespeicherten Gitterenergien, so daß Veränderungen nicht auszuschließen sind (OSIPOV 1975). Grundsätzliche Eigenschaften des Mikrogefüges sollten dabei aber erhalten bleiben und Unterschiede erkennbar machen.

* Herrn Dipl.Ing.E.Knickrehm/BGR sei für die Anfertigung der REM-Aufnahmen an dieser Stelle nochmals gedankt.

Die hier betrachteten Pelite lassen sich nach den Übersichts-REM-Aufnahmen mit der Ausnahme der Wealdenproben grob in zwei Gruppen unterteilen:

- teils sehr lockeres, teils eingengt, "gequetscht" wirkendes Kartenhaus- bis Wabengefüge mit teilweise deutlicher Erkennbarkeit der Einzeltonmineralblätter, der Gefügeelemente und Elementgruppen bei den Proben des Alb und Apt
- subparalleles, dichteres Mikrogefüge bei den Barreme- und Hauteriveproben mit undeutlicher Auflösung feinsten Gefügeelemente.

Präzisere Gliederungen ergaben sich bei der Detailaufnahme der REM-Präparate.

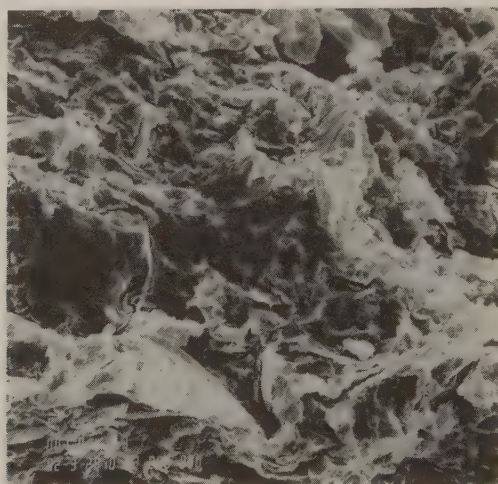
In den Proben des Unteralb sind Verkieselungserscheinungen nachweisbar (betrifft Prb.11-39), zum einen in Art einer "Mekniskenzementierung", als "Kieselschnüre" (Opal-CT) und "Kieselagen", zum anderen als "Kieselperlen" an den Kanten der Smektitite, Mixed-layers und Illite (s. Abb.22). Bei den Ober- und Mittelalbsedimenten wurden vereinzelt "Kieselperlen" aufgefunden (s. Abb.25). Ein Beweis für bewertbare Verkieselung im Sinne einer Kontaktart war nicht zu erbringen. Barreme- und Hauteriveproben zeigen diese Erscheinungen nicht.

Sehr schön zeigt sich bei einem Teil der Albproben der relativ hohe Anteil von Karbonat in der Matrix (s. Abb.23). Smektitisch-illitische Grundmasse verwächst dicht mit grobkörnig, zuckrig wirkendem Calcit, was bis zur Bildung einer optisch nicht auflösbaren "Mikromatrix" führt. An Hohlraumwandungen kommt es dabei auch zum Aufwachsen idiomorpher Calcitkristalle (s. Abb.24).

Im Folgenden wird zur Verdeutlichung auf einige Beispiele der REM-Aufnahmen genauer eingegangen.

- Aus dem Unteralb stammt die smektitisch-illitische Tonsteinprobe 19 (s. Abb.22). Der Karbonatgehalt liegt bei 6 M.%. Sie zeigt ein dichtes Kartenhausgefüge einzelner detritischer Tonmineralstapel (ATM und Illit) mit gestauchten, "verdrückten", kompaktierten Tonmineralpaketen mit z.T. großen offenen Porenräumen ($\emptyset$ 0,2-1,0µm). Einzelne Tonmineralblätter und -stapel sind meist randlich oder von Fläche zu Kante verwach-

sen. In den "gequetschten" Bereichen bestehen enge Flächenkontakte. Die meisten Tonmineralblätter sind unterschiedlich stark gewölbt, einige davon randlich eingerollt. Als Anzeichen einer leichten Verkieselung finden sich vereinzelt kleine "Kieselperlen", die Tonmineralkanten aufsitzen dürfen.



verkieselte
Bereiche
(Kieselagen)

offenes Karten-
hausgefüge

verkieselte
Bereiche
(Kieselperlen)

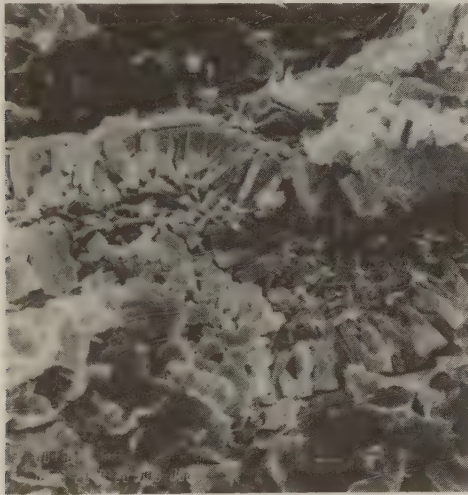
Parallelgefüge

1,0µm H

Abb.22 REM-Aufnahme Unteraltbtonstein (Nr.19)
(smektitische und illitische Tonmineralblätter in Kartenhausgefüge und Parallelgefüge mit verkieselten Bereichen)

- Ebenfalls Sedimenten des Unteraltb entstammt Probe 34 (s. Abb. 23). Die smektitisch-illitische Matrix zeigt Übergänge von Kartenhausgefüge zu subparalleler Einregelung. Sehr deutlich zeigt sich in Abb.23 die Entstehung eingeregelter Gefügeeinheiten mit dem Übergang offener Einheiten zu Flächenkontakten. Smektit-/Illitblätter sind im senkrechten Schnitt bis zu einer Dicke von etwa 50 nm voneinander unterscheidbar. Dies entspricht etwa der mittleren Schichtdicke von 40 Smektit-einzellagen (Netzebenenabstand 12,5 Å) oder von 50 Illitlagen.

Die Abb.23 zeigt auch einen länglich-ovalen, zerdrückten Fossilrest mit nach innen gewachsenen, prismatischen Calcitnadeln (Bildmitte). Zum Teil scheint ein Ersatz des Calcites durch authigenen Klinoptilolith stattgefunden zu haben (nach Bestimmung der Elementverteilung).

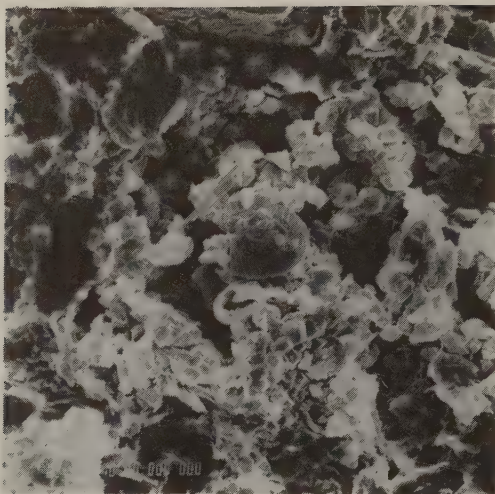


Calcitinkrustation von Tonmineralblättern

1,0µm H

Abb.23 REM-Aufnahme Unterlöss-Stein (zeolithisierter, calcitischer Fossilrest in smektitisch-illitischer Matrix mit Calcitinkrustationen)

- Probe 47 (s. Abb.24) wurde einem Bohrkern des Mittellob entnommen. Die smektitisch-illitischen Tonblätter bauen ein wieder etwas lockereres Kartenhausgefüge auf. Kante-Fläche-Kontakte überwiegen vor Kante-Kante- und Fläche-Fläche-Kontakten. Der hohe Karbonatanteil (20 M.%) beruht auf Karbonatdetritus (Einzelkörner), Fossilresten und Matrixzement mit deutlichem Aufwachsen idiomorpher Calcitkristalle. Ein schönes Beispiel für die auftretenden Fossilien sind die in Abbildung 24 dargestellten Coccolithen ($\emptyset$ 4-8µm) der Gattung Watznaueria barnesae (Bestimmung durch Dr. Mutterlose, TU Hannover).



unterschied-
liche Coccolithenarten

Aufwachsung
von Calcit-
kristallen

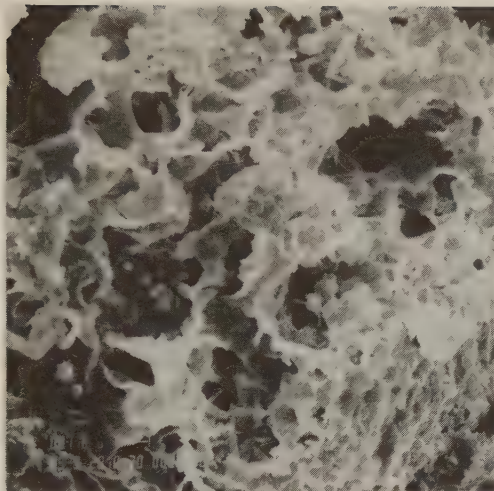
1,0µm H

Abb.24 REM-Aufnahme Mittelalbtonstein (Nr.47)
(Karbonatdetritus-Fossilien (Watznaueria barnesae)
und Matrixzement mit deutlichem Aufwachsen von
Calcitkristallen in Smektit-Illit-Ton)

- Eine sehr interessante Erscheinung zeigt Abbildung 25. Der linke obere Bereich besteht aus calcitischer "Mikromatrix" (=Karbonatzement). Das dargestellte Aggregat aus Illit-/Smektitblättern in lockerem Wabengefüge füllt eine Pore ($\varnothing$ 25 µm) aus.

Die Kanten der Tonminerale sind teilweise leicht verkieselt. Es zeigen sich "Kieselschnüre" und "Kieselperlen" (Opal CT).

calciti-
sche "Mi-
kromatrix"



Kieselperlen
an den Kanten
der Tonmineral-
blätter

1,0µm —|—

Abb.25 REM-Aufnahme Mittelalbtonstein
(lockere Wabe aus Smektit- und Illitblättern mit
an den Kanten aufgewachsenen Kieselperlen)



Tonmineral-
Fläche-Kante-
Kontakte

1,0µm —|—

Abb.26 REM-Aufnahme Mittelalbtonstein
(Aggregat einzelner Smektit- und Illitblätter
mit deutlicher Ausbildung von Fläche-Kante-
Kontakten)

- Die Abbildung 26 zeigt ein senkrecht angeschnittenes, sehr lockeres Aggregat aus einzelnen Smektit-/Illitblättern. Tonmineral-Fläche-Kante-Kontakte sind zu sehen. Allgemein ist festzustellen, daß der partiell auftretende Pyrit in unterschiedlichsten Wachstumsformen (idiomorph - kugelig "Himbeerpyrit" - framboidal) nach den REM-Befunden entgegen früheren Vermutungen nicht als Kontaktbildner (als Art eines Zements) in Frage kommt. Er dürfte meist frühdiagenetisch in den obersten Metern des Sediments entstanden sein, wo Sulfat aus dem Meerwasser einmigrieren konnte.
- In Abbildung 27 ist ein kaolinitisch-illitischer, mergeliger Tonstein des Apt (Nr.71) dargestellt. Der Karbonatgesamtgehalt wurde mit 12 M.% bestimmt. Ein Großteil der Karbonatkomponente ist calcitischen Foraminiferen zuzurechnen. Als Beispiel für den auftretenden Karbonatanteil der Matrix ist dargestellt, wie "Calcitzähne" am Rande einer Pore mit den umgebenden Tonmineralblättern verwachsen.



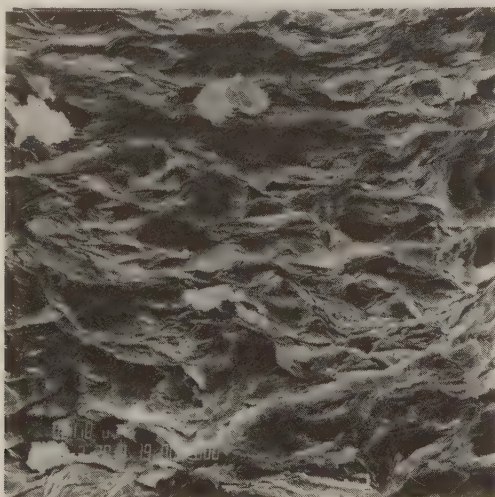
1,0µm 

Abb.27

REM-Aufnahme Apttonstein

(Verwachsung von Calcit und kaolinitisch-illitischen Tonblättern am Rande einer Pore)

- Einen Barremetonstein kaolinitisch-illitischer Zusammensetzung (Probennr.64) zeigt Abbildung 28. An den Einzelkaolinit- und Illitblättern oder -lagen ist die Tendenz zu paralleler bis subparalleler Einregelung deutlich erkennbar. Nachdem hier keine Verkieselung und Karbonatzementierung nachzuweisen ist und die Ladung und Dichte der Kationen an den Tonmineraloberflächen, über die sich die Gefügekontakte bevorzugt aufbauen, relativ gering ist, ist zu erwarten, daß die Gesamtstabilität des Gesteinstyps niedrig sein dürfte, was in den Versuchen bestätigt wurde. Die parallel eingeregelter Gefügeelemente neigen offenbar wegen der schwachen Bindungskräfte an der Oberfläche bevorzugt zum Aufblättern (was nicht mit "Quellen" verwechselt werden darf, bzw. lassen leicht Wasser oder Lösungen zwischen die Lagen eindringen. Beide Vorgänge bedeuten einen merklichen Festigkeitsverlust, eine deutliche Verringerung der Kohäsion für das Probenmaterial.



1,0µm H

Abb.28

REM-Aufnahme Barremetonstein
(parallele Einregelung, Fläche-Fläche-Kontakte
einzelner Kaolinit- und Illitblätter)

- Deutlich von allen bisher genannten Probentypen unterscheiden sich die kaolinitisch-illitischen Wealdentonsteine (Nr.78) im Mikrogefüge (s.Abb.29). Typisch ist ein schneller Wechsel festverbackener, dichter Gefügeeinheiten mit deutlich lockeren Strukturen.

Auffällig sind hier die sehr exakten Einzelblätter von Kaolinit und Illit. Bevorzugt werden hier Kante-Fläche-Kontakte und Fläche-Fläche-Kontakte ausgebildet.



1,0µm 

Abb.29 REM-Aufnahme Wealdentonstein
(Fläche-Fläche- und Kante-Kante-Kontakte in einem zusammengedrückten Bereich parallel eingeregelter Kaolinit- und Illittonmineralblätter)

Identifikation von Tonmineralen im REM

Die Bestimmung der Elementverteilung mit dem REM-Zusatzgerät zur "energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse" (System TRACOR 2000) war oft die einzige Möglichkeit einer mineralischen Zuordnung von Gefügeeinheiten oder -elementen. Die Schwierigkeiten bei der rein optischen Bestimmung von Tonmineralarten im REM-Bild sind groß. Die Ähnlichkeit in der Ausbildung mineralischer Komponenten kann z.B. soweit gehen, daß

auf optischem Wege verkieselte und karbonatzementierte Bereiche kaum zu unterscheiden sind.

Die Elementverteilung als Einzel-/Punkt- oder Flächenmessung ließ jedoch in den meisten strittigen Fällen eine Klärung zu. Einschränkungen des Verfahrens wie etwa die Einflüsse unterschiedlicher Eindringtiefen sind selbstverständlich zu berücksichtigen.

Die folgenden drei Abbildungen (Abb.30,31 und 32) sind als Beispiele für die Mineralbestimmung über die Elementverteilung aufgeführt.

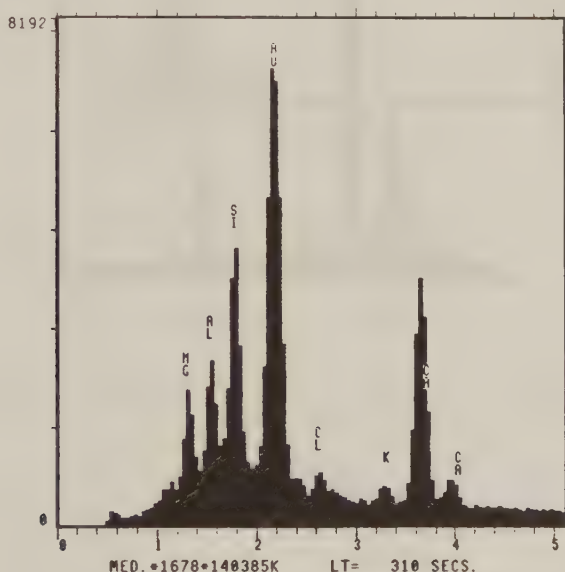


Abb.30 Elementverteilung an der Oberfläche eines Smektitbüschels einer Mittelalprobe

Die allgemeine Grundlage der Ansprache der Minerale in den Proben beruht auf den Ergebnissen der Röntgendiffraktometer-Analytik. Für spezielle Fragen erfolgte die Bestimmung der Elementverteilung. Abbildung 30 zeigt die Elementverteilung für einen Calcium-Magnesium-Smektit. Vorrangig treten hier auf: Si, Al, Ca und Mg. Die Gold-Peaks (Au) sind auf die Goldbedampfung zurückzuführen und daher ohne Bedeutung. Die geringen Gehalte

an Kalium (K) können dem Mineral zugeordnet werden, das Chlor (Cl) dürfte dem Elektrolytgehalt der mineralnahen Hydrathüllen entstammen.

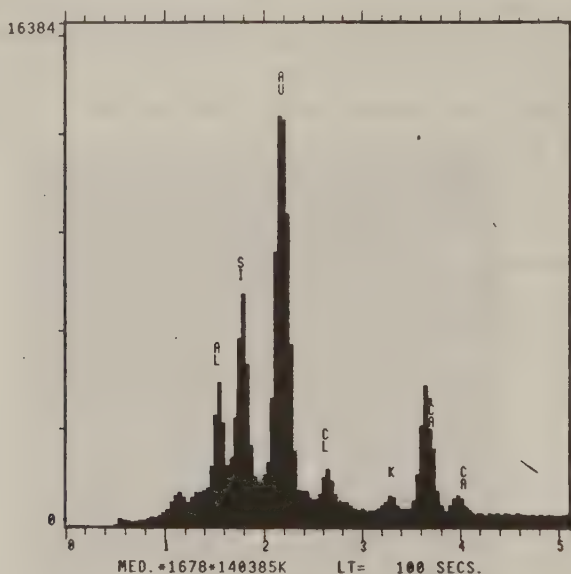


Abb.31 Elementverteilung an der Mineralkante eines Smektitblattes einer Unterlabprobe

Als weitere Variante stellt Abbildung 31 in einer karbonatfreien Probe die Elementverteilung eines anscheinend Mg-freien Smektit dar (Si, Al und Ca).

Deutlich von den Smektiten unterscheidet sich in der in Abbildung 32 dargestellte Illit. Neben Si und Al treten klar K und Fe auf, während Mg und Ca völlig fehlen. Analog dazu läßt sich Kaolinit erkennen, wo nur Si und Al deutlich über den Untergrund heraustreten.

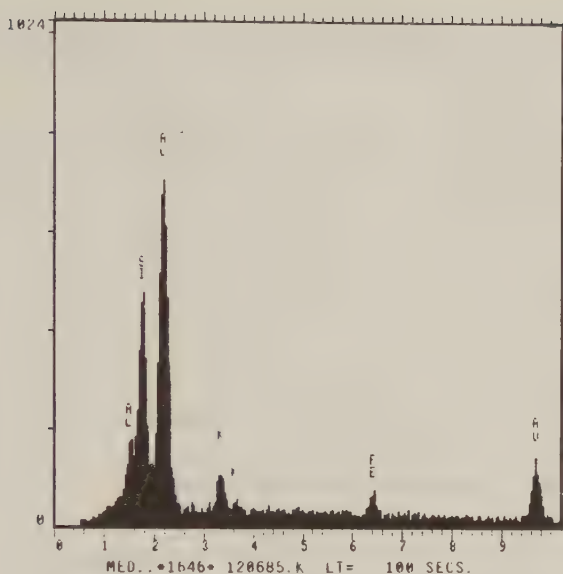


Abb.32 Elementverteilung an der Mineralkante eines Illites

2.3.10 Hydrochemische Analytik

Für die Untersuchung der Zerfallseigenschaften wurde normalerweise Leitungswasser bekannter Zusammensetzung benutzt.

Die Analyse ergab folgende Meßwerte:

- Gesamthärte	11,9°dH
- Karbonathärte	6,0°dH
- pH-Wert	7,9
- Kohlensäure, frei	0,9mg/l
- Kationen	
Na ⁺ : 20,00mg/l	(0,87mmol/l)
K ⁺ : 2,90mg/l	(0,07mmol/l)
Ca ²⁺ : 108,00mg/l	(1,93mmol/l)
Mg ²⁺ : 8,00mg/l	(0,20mmol/l)
Fe ²⁺ : < 0,02mg/l	
Mn ²⁺ : < 0,02mg/l	

- Anionen

Cl^-	: 44,00mg/l	(1,24mmol/l)
NO_3^-	: 0,60mg/l	(0,10mmol/l)
SO_4^{2-}	: 98,00mg/l	(1,02mmol/l)
PO_4^{3-}	: 0,05mg/l	

- Spez. Leitfähigkeit	490 $\mu\text{S}/\text{cm}$	(bei 20°C)
- C_{org}	2,3mg/l	
- Wassertemperatur	10°C	

Der Temperaturverlauf wurde bei jedem Versuch beobachtet. Bei einem Teil der Versuche wurden pH-Wert und Leitfähigkeit der Lösung während und nach dem Versuch mitbestimmt. Destilliertes Wasser wurde nur in Sonderversuchen verwendet. "Sonderproben-Zerfallversuche" wurden in wässrigen Lösungen folgender Agenzien durchgeführt:

- NaCl	: 1n-NaCl-Lösung
- HCl	: 0,2n-HCl-Lösung
- $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	: 0,5n-MgCl-Lösung
- $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	: 5%ige Natriumpyrophosphatlsg.
- KOH	: 1n-KOH-Lösung
- Spülmittel ("Pril")	: 4ml/l (Detergentium mit Phosphatanteil)

2.3.11 Natürlicher Wassergehalt

Der natürliche Wassergehalt wurde durch Wägung der bergfeuchten Probe und der bei 105°C getrockneten Probe bestimmt. Die Meßwerte reichen von 12,4 bis 45,8 M.% (s. Anl.3). Sehr deutlich ist die Abnahme des natürlichen Wassergehaltes mit der Teufe.

Die Trocknung bei 105°C treibt das freie Porenwasser und das Kapillarwasser (d.h. rein physikalisch gebundene Wässer) aus. Die Hydratlagen der diffusen Doppelschichten und der HELMHOLTZ-Lagen dürften nicht mit erfaßt worden sein (vgl. DIETRICH (1981)).

3. Untersuchungen der Zerfallstabilität

Wie in Kapitel 1.2 schon erwähnt, wurde in dieser Arbeit aus der Vielzahl von Gesteins-"Festigkeitsarten" nur die Stabilität unter dem Einfluß von Wasser und wässrigen Lösungen untersucht. Bevorzugte Aufgabe dabei war, die grundlegende Systematik und die Größenordnung der Bindungsstärke der Kontaktarten in tonig gebundenen Sedimenten genauer zu erarbeiten.

3.1 Methodik

Die Festlegung der Zerfallstabilität beruht auf der Bestimmung des Massenverlustes einer Gesteinsprobe unter kontinuierlichem Eintauchen in eine Versuchsflüssigkeit (Wasser und wässrige Lösungen). Die Umdrehungsgeschwindigkeit wurde bei konstant 1,2 Umdrehungen pro Sekunde gehalten. Auf relative Temperaturkonstanz wurde geachtet (8-10°C). Für die nach jeder bzw. jeder zweiten Versuchsstunde durchgeführten Wägung wurde die Probe samt Sieb auf die Waage gebracht und gemessen (die Siebmasse wurde jeweils abgezogen). Folgende skizzierte Apparatur wurde zur Versuchsdurchführung entwickelt (Abb.33).

Elektromotor

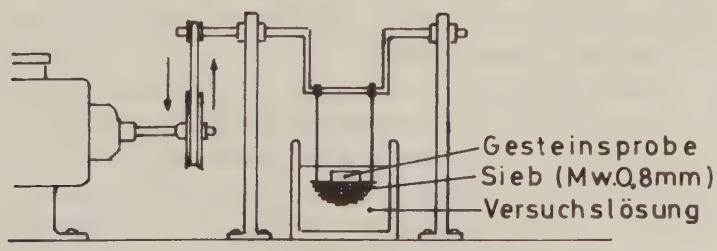


Abb.33 Versuchsaufbau für Zerfallversuche

Als Probenmaterial wurden geviertelte Bohrkerne ($\varnothing$ 100mm) bzw. gleichartige Handstücke aus übertägigen Aufschlüssen mit einem Gewicht von ca. 100g benutzt. Um den Verlust an natürlicher

Feuchte möglichst gering zu halten, wurden die Proben so bald wie möglich nach der Entnahme in Plastikfolie eingeschweißt. Auf frostfreie Lagerung wurde geachtet. Die möglichen Veränderungen im Mikrogefüge (Mikrorisse) durch Entspannung bei Druckentlastung bei Auslösung aus dem natürlichen Gebirgsverband sind dabei trotz aller Sorgfalt leider unvermeidlich. In Sonderserien wurden während und nach Abschluß des Versuches die Leitfähigkeit und der pH-Wert der Suspension/Lösung bestimmt. Die Versuche wurden im Normalfall über 12 Stunden Dauer bzw. bis zum völligen Zerfall, bei Sonderproben bis zu 60 Stunden lang, durchgeführt. Zu Versuchsbeginn wurde eine Wägung der Probenrückstandsmasse im Sieb jede Stunde, nach 4 Stunden Versuchsdauer alle 2 Stunden vorgenommen.

Zur Kontrolle ausgeführte röntgenographische Mineralbestimmungen ergaben, daß zwischen Probenrückstand im Sieb und sedimentiertem Probenrest im Behälter der Versuchsflüssigkeit kein mit dieser Methode nachweisbarer Unterschied besteht. Von einem "homogenen" Probenersatz kann daher ausgegangen werden. Prinzipiell ist festzustellen, daß es nicht möglich war, die "Einwirkungstiefe" des Wassers und der Lösungen im Probenkörper, bzw. reine Oberflächenvorgänge (z.B. Krustenbildung) mit zu bestimmen. Unter Umständen ließe sich dies in weiterführenden Versuchen über eine Bestimmung der Saugfähigkeit und einem Rückschluß auf die Durchfeuchtung durchführen. Analoges gilt für die Bestimmung der Wasseraufnahmekapazität.

Für erste Auswertungen wurden die Ergebnisse in folgenden 12 "Zerfallsklassen" zusammengefaßt:

Zerfallsklasse

- | | | |
|----|---|------------|
| 1: | nach 12 Std. Versuchsdauer Rückstandsmasse | >150 M.% |
| | (extrem quellfähiges Probenmaterial) | |
| 2: | nach 12 Std. Versuchsdauer Rückstandsmasse | >120 M.% |
| | (d.h. die Proben nehmen Wasser auf und bleiben dann stabil) | |
| 3: | nach 12 Std. Versuchsdauer Rückstandsmasse | 90-120 M.% |
| 4: | " | 60-90 M.% |
| 5: | " | 30-60 M.% |
| 6: | " | 0-30 M.% |

7:	100% Zerfall in den Versuchsstunden	11 und 12
8:	"	9 und 10
9:	"	7 und 8
10:	"	5 und 6
11:	"	3 und 4
12:	"	1 und 2

Einige der Proben der Klassen 2 bis 4 wurden über 48 Stunden dem Zerfallversuch unterzogen und zeigten häufig bis zu diesem Zeitpunkt keine Veränderung. Um die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse abschätzen zu können, wurden 26 Proben (ca. 30%) zweimal, in Einzelfällen auch ein drittes Mal, dem Zerfallversuch unterworfen. Die Bandbreite der Abweichungen lag bei $\pm 5 \text{ M.}\%$.

Für die folgenden Auswertungen der Versuche wurde nach dem Ausscheiden "gestörter" Proben (Kriterien s. Kap. 2.2) die Untergliederung nach Zerfallklassen aufgegeben und dafür die Rangfolgennummer F_{KT} eingeführt. Die F_{KT} -Nummer gibt die Reihenfolge der Proben, geordnet nach Rückstandsmassenprozenten, zu Versuchsende an (1 = stabilste, 56 = instabilste Probe).

3.2 Ergebnisse der Zerfallversuche in Wasser

Für die Gewinnung eines Parameters zur Quantifizierung der Zerfallstabilität wurde zu Beginn der Versuche und nach jeder Stunde Versuchsdauer der prozentuale Anteil der Rückstandsmasse von der Ausgangsmasse bestimmt. Der Massenverlust ist auf die zu Versuchsbeginn bestimmte Ausgangsmasse der bergfeucht in den Versuch eingegebenen Probe bezogen.

In den folgenden Abbildungen 34 bis 39 sind die Massenänderungen der einzelnen Proben als Zerfallskurven, nach Probennahmepunkten geordnet, dargestellt (Einzelmeßwerte s. Anl.6).

Nach einem optischen Vergleich aller Zerfallskurven wurden diese in 4 Zerfallskurventypen zusammengefaßt (s. Abb.1). Im Folgenden wird kurz erläuternd auf den Zerfallskurvenverlauf von Proben zusammengehöriger Probennahmepunkte eingegangen.

Die Proben 1 bis 23 wurden in 3m-Abständen einer 70,5m tiefen

Bohrung im Mittel- und Unteraltb entnommen. Es handelt sich dabei um smektitisch-illitische Tonsteine und mergelige Tonsteine. Zur größten Teufe hin nimmt der Karbonatgehalt von knapp 20 M.% auf unter 5 M.% ab (s. Anl.2).

Auffällig teufenabhängig ist der natürliche Wassergehalt w_n (von 43,7 M.% an der GOK bis 18,8 M.% bei größter Teufe), z.T. auch der Chloridgehalt (bei größter Teufe 12,4 meq/100g). Das austauschbare Na^+ nimmt, abhängig vom Chloridanteil, mit der Teufe zu, das Ca^{2+} und das Mg^{2+} ab. Der C_{org} -Anteil schwankt durchgehend um die 0,45 M.%.

In den Dünnschliffpräparaten sind nicht eingeregelter Einzelkörper von splittrigem, meist randlich angelöstem Quarz, selten von Calcit, Glimmer und Glaukonit erkennbar. Sie liegen in einer mikro- bis kryptokristallinen smektitisch-illitischen Tonmatrix, in der der größte Teil des Karbonates als Calcitcement auftritt. Bestätigt wird dies durch die REM-Aufnahmen und die Messungen der Elementverteilung. In den REM-Präparaten finden sich häufig Pyrite in unterschiedlichen Wachstumsformen.

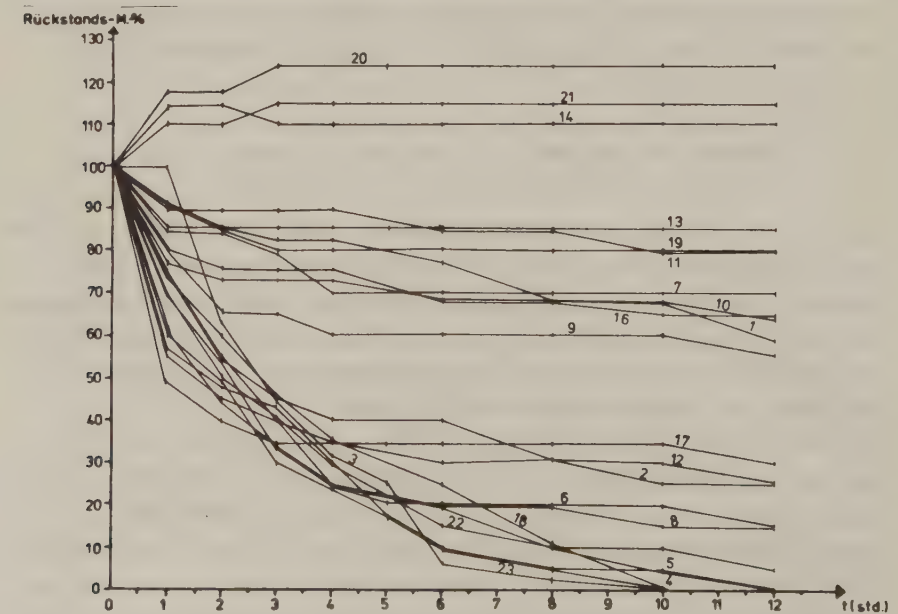


Abb.34 Zerfallversuch (H_2O) Proben 1-23
(Einzelkurven)

Bei den Proben des Unteralb (11-23) zeigen die REM-Untersuchungen einen geringen Anteil verkieselter Partikel und Aggregate auf (s. Kap. 2.3.9).

Wie die Auswertung der Einzeluntersuchungen ergab, kommt eine Teufenabhängigkeit nicht in Betracht. Die Zerfallsgeschwindigkeit ist vorwiegend vom Kationenaustauschverhalten bzw. der Ionenbelegung der Tonminerale und des Porenwassers abhängig, und damit von Anteil und Art der ATM und Illite. Die hier aufgeführte, stabilste Probe 20 besitzt die höchsten Werte für austauschbares Na^+ (51,4 meq/100g) und K^+ (2,4 meq/100g) (s. Kap. 4.).

Das Na^+ -Ion liegt zum Großteil im Porenwasser gelöst vor, d.h. in den mineralnahen Hydrathüllen. Es wurde deshalb als Indikator für die Ionenkonzentration in den mineralnahen Hydratschichten gewertet. Mit zunehmender Na-Konzentration steigt bei den untersuchten Proben die Zerfallstabilität. Als Ursache dafür kommen die in den HELMHOLTZ- und diffusen Doppellagen auftretenden Ionen- und Wasserstoffbrückenbindungen unter Einbeziehung der Dipoleigenschaft des Wassermoleküls in Betracht.

Das K^+ -Ion liegt im Gegensatz zum Na^+ -Ion kaum im Porenwasser gelöst vor. Es wurde bei der Bestimmung nach der MEHLICH-Methode hauptsächlich an den Tonmineraloberflächen und -kanten ausgetauscht. Das K^+ -Ion wurde für die zusammenfassende Auswertung deshalb als der Parameter verwendet, der die Zahl der möglichen Ionenkontaktstellen der Tonminerale repräsentiert.

Für die obengenannten Probe 20 läßt sich theoretisch eine Dichte von $2,59 \times 10^{18}$ K^+ -Ionen/ m^2 spezifischer Oberfläche oder $5,6 \times 10^{20}$ K^+ -Ionen/g der Probe angeben. Für die instabilste, in Abbildung 34 aufgeführte Probe (Nr.3) würde die theoretische Dichte $1,28 \times 10^{18}$ K^+ -Ionen/ m^2 spezifischer Oberfläche betragen - fast genau die Hälfte von Probe 20. Für diese Berechnungen wurden die statistischen Mittelwerte für die spezifischen Oberflächen von Tonmineralen nach SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (1976: 85) benutzt, da eigene Bestimmungen der spezifischen Oberfläche nicht möglich waren.

Allgemein ist festzustellen, daß die im ersten Eindruck makroskopisch relativ homogen erscheinenden Proben 1 bis 23 stark unterschiedliches Zerfallverhalten aufweisen. Sie decken fast

den gesamten Bereich an auftretenden Zerfallskurven ab. Bei Probe 8 wurden nach dem Versuch kleinste Fossilreste im Sieb gefunden. Um die Vergleichbarkeit der Proben gewährleisten zu können, wurde sie von der weiteren Bearbeitung (speziell der Statistik) ausgeschlossen.

Etwa 250 m entfernt von den Proben 1 bis 23 wurden die Unterabproben 24 bis 40 einer 53,7m tiefen Kernbohrung entnommen. Die mineralische Zusammensetzung des Materials ist der der Proben 1 bis 23 sehr ähnlich. Dies gilt sowohl für die mineralogische und geochemische Analytik, als auch für die Auswertung der Dünnschliffe, der REM-Aufnahmen und der Elementverteilungsanalysen. Im Gegensatz zu den Proben 1 bis 23 mußte hier die Hälfte der Proben nach Beendigung der Versuche ausgeschieden werden, da sich im Sieb Fossilreste (meist weißliche Muschelschalenbruchstücke, aber auch Belemnitenrostern) fanden, die einen homogenen Probenersatz gestört haben könnten (s. Kap. 2.2). Obengenannte Proben umfassen ebenfalls nahezu den gesamten Bereich auftretender Zerfallskurven. Für die Interpretation gilt gleiches wie für die Proben 1 bis 23.

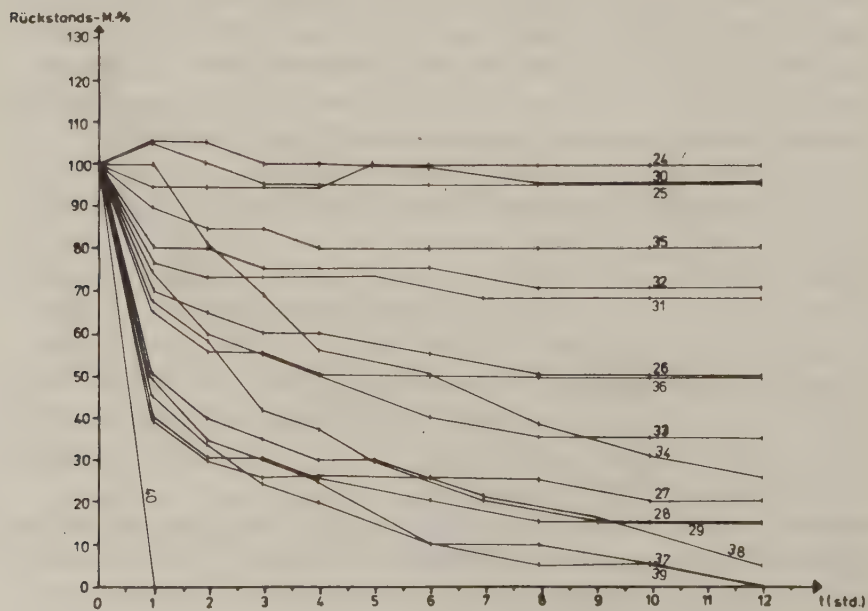


Abb.35 Zerfallversuch (H_2O) Proben 24-40
(Einzelkurven)

Bei den Proben 41 bis 53 handelt es sich ebenfalls um Material aus einer Kernbohrung (70,5m Teufe). Mikropaläontologische Untersuchungen ergaben, daß die Proben 41-43 dem untersten Oberalpin, die restlichen dem Mittelalpin angehören. Es handelt sich um smektitisch-illitische (s. Anl.2), mergelige Tonsteine mit hohem Schluffgehalt (s. Anl.4). Der Chloridgehalt nimmt mit der Teufe zu, der natürliche Wassergehalt deutlich ab (s. Anl.3). Der Anteil an austauschbaren Na^+ -Ionen steigt mit zunehmender Teufe, während Ca^{2+} und Mg^{2+} abnehmen (s. Anl.3). Der Gehalt an organischem Kohlenstoff liegt sehr niedrig (ca. 0,54 M.%) (s. Anl.3).

In den Dünnschliffen finden sich nicht eingeregelter, splittiger, randlich stark angelöster Quarzkörner und karbonatischer Detritus (s. Kap. 2.3.8). Sie schwimmen ohne Kornkontakte in einer mikro- bis kryptokristallinen, tonigen Matrix, in der einzelne Glimmerblättchen und Glaukonitnester vorkommen. Pyrite verschiedenster Wachstumsformen sind häufig. Calcit liegt in der Hauptsache als Zement in der smektitisch-illitischen Grundmasse vor. Die REM-Aufnahmen bestätigen obengenannte Befunde. Ein merklicher Einfluß einer Verkiezelung ist nicht mehr sicher nachzuweisen. Röntgenographisch konnten in den Proben 47-52 Zeolithe (Klinoptilolith) aufgefunden werden.

Wie bei den vorangegangenen Proben wird fast der gesamte Bereich an möglichen Zerfallsarten abgedeckt, obwohl das Material makroskopisch ebenfalls sehr homogen erscheint. Die grundlegenden Bindungskräfte beruhen auf Kationenkontakten an den Tonmineraloberflächen und -kanten (K^+ -Ionengehalt)(s. Anl.3) und auf ionaren Kontakten innerhalb der mineralnahen Hydrathüllen (Na^+ -Ionenkonzentration)(s. Anl.3) zusammen. Eine Indikation für die Häufigkeit ionarer Kontaktmöglichkeiten stellt die Gesamtkationenaustauschkapazität dar, die sehr gut mit dem Verlauf der Zerfallstabilität korreliert (s. Abb.56).

Zwei Proben (Nr.45 und 53) wurden nach Versuchsende von der weiteren Bearbeitung ausgeschlossen, nachdem im Siebrückstand Muschelschalenbruchstücke und eine Phosphoritkonkretion von Haselnußgröße gefunden wurden.

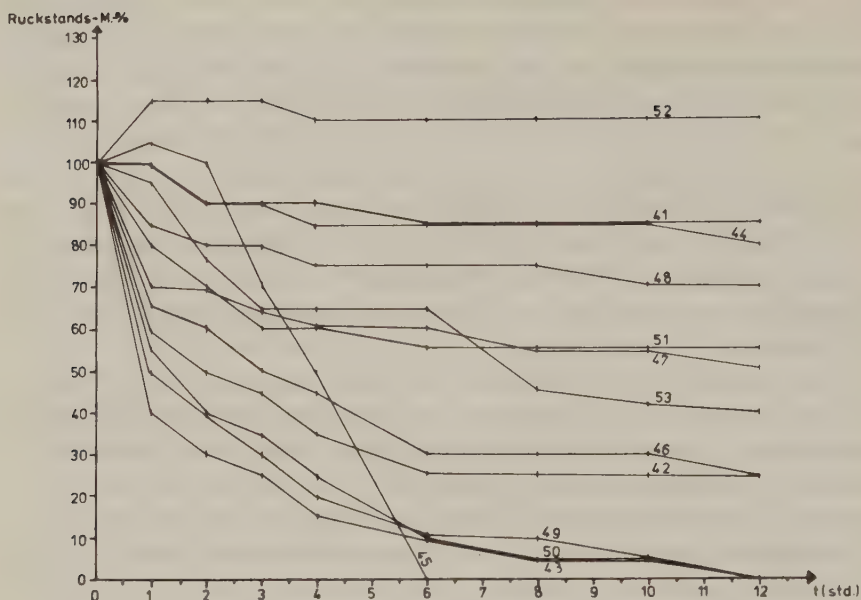


Abb.36 Zerfallversuch (H_2O) Proben 41-53
(Einzelkurven)

Die Proben 54 bis 65 entstammen drei Flachbohrungen (bis 40 m Tiefe) in Oberbarreme-Sedimenten. Im Gegensatz zu allen vorangegangenen Proben handelt es sich hier um stark kaolinitisch-illitische (s. Anl.2), schluffige Tonsteine mit einem sehr geringen oder fehlenden Karbonatgehalt. Der Anteil an organischem Kohlenstoff schwankt zwischen 0,87 und 2,34 M.% und liegt damit bedeutend höher als bei den bisher untersuchten Proben (s. Anl.3).

In den Dünnschliffpräparaten ist deutlich zu erkennen, daß eine sehr große Zahl detritischer, randlich stark angelöster Quarzkörner in der kryptokristallinen Tonmatrix ohne Kornkontakt schwimmen. Pyrit unterschiedlichster Wachstumsformen (von großen Einzelkristallen bis großen Aggregaten framboidalen Pyrits) tritt sehr häufig auf (s. Kap. 2.3.8). REM-Untersuchungen konnten keine Karbonatzementierung und Verkieselung nachweisen. (s. Kap. 2.3.9).

KAK, $\text{Ca}_{\text{ak}}^{2+}$ - und $\text{Na}_{\text{ak}}^{+}$ -Ionenkonzentration liegen deutlich niedriger als bei den Albproben (s. Anl.3).

Deutlich abweichend stellt sich auch das Zerfallverhalten dar. Nach einer kurzen Quellung zu Versuchsbeginn findet ein kontinuierlicher Zersetz statt, der nach etwa 12 Stunden Versuchsdauer sein Ende findet. Möglicherweise steuern Huminstoffkomplexe (unter kontinuierlichem Einbau von Wassermolekülen) zumindest teilweise den gleichmäßigen Zerfall.

Prb. 57 wurde von den weiterführenden Untersuchungen und Interpretationen ausgeschlossen, da der Zerfall an vorgegebenen zahlreichen Mikrorissen erfolgte und damit eine Vergleichbarkeit zu homogenen Proben nicht zu gewährleisten war.

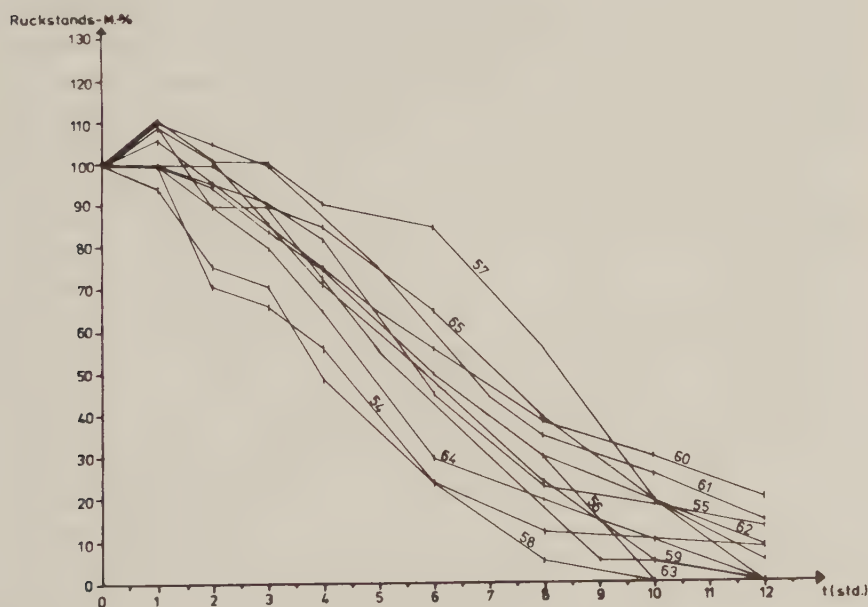


Abb.37 Zerfallversuch (H_2O) Proben 54-65
(Einzelkurven)

Die Proben 66 bis 71 wurden Bohrkernen des Unteralb bis Unterapt in Teufen zwischen 105,1m und 155,3m entnommen. Bei den Albproben 66 und 67 handelt es sich um smektitisch-illitische, schluffige Tonsteine mit sehr geringen Karbonatgehalten. Im Apt ändert sich die mineralische Zusammensetzung zu kaolinitisch-illitischen Tonsteinen mit hohen Karbonatgehalten bis zu 25 M.% (s. Anl.2). Die Anteile an organischem Kohlenstoff schwanken anscheinend unabhängig von der stratigraphischen Zuordnung zwischen 0,35 und 1,39 M.% (s. Anl.3). Sehr inhomogen sind die Gehalte an austauschbaren Kationen (KAK 17,4-37,7 meq/100g; Ca^{2+} 4,9-40,4 meq/100g; K^+ 0,8-2,3 meq/100g; Na^+ 20,2-50,0 meq/100g)(s. Anl.3).

Die Proben 66, 67 und 69 wiesen nach dem Versuch im Siebrückstand kleine Phosphoritkonkretionen auf, bzw. zerfielen an vorgegebenen Haarrissen und wurden bei der weiteren Bearbeitung nicht mehr berücksichtigt, obwohl die Rückstandsmasse nach 12 Versuchsstunden teilweise noch hoch war (Prb.67,69).

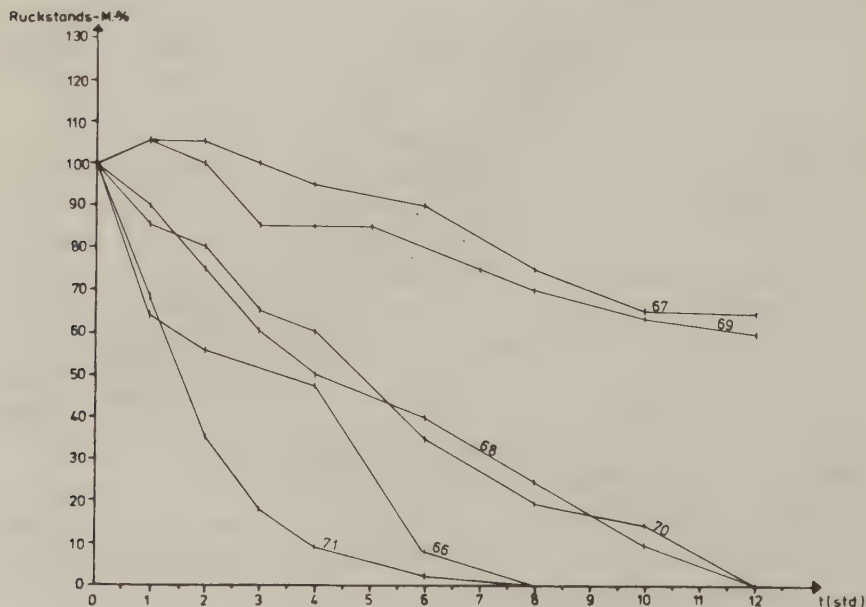


Abb.38 Zerfallversuch (H_2O) Proben 66-71
(Einzelkurven)

Die Proben 72 bis 78 sind mit den bisher besprochenen Bohrkernproben nicht vergleichbar. Sie wurden übertägigen Aufschlüssen des Barreme (Nr.72,73,74,76), des Oberhaueterive (Nr.75) und des Wealden (Nr.77,78) als Handstücke entnommen.

Die kaolinitisch-illitischen, schluffigen Tonsteinproben 73 und 75 entsprechen in ihrem Zerfallverhalten noch in etwa den bisher untersuchten Proben. Die Proben 74 und 76 zerfielen während des Versuches innerhalb einer Stunde an vorgegebenen, zahlreichen, feinen Rissen in Einzelstücke bis zur völligen Auflösung. Der Einfluß oberflächennaher Verwitterung dürfte die Proben 72 bis 78 stark verändert haben und diese sind somit für diese Untersuchungen nicht geeignet.

Die Proben 77 und 78 (Wealdentonsteine) zeigen eine für die petrographischen und geochemischen Meßwerte erstaunlich hohe Zerfallstabilität. Dies läßt sich durch gesteigerte Energiezufuhr während eines höheren Diagenesegrades, die zu einer Erhöhung der Kristallordnungen, einer Veränderung des Mikrogefüges des Kaolinitis und Illitis führten, erklären. Ersichtlich wird dies in den Röntgendiffraktogrammen, die eine höhere Illitkristallinität zeigen. Hinzu kommt das in den REM-Aufnahmen deutlich erkennbare dichte Parallelgefüge mit einem geringen Anteil lockerer Wabenstrukturen (s. Kap.2.3.9). Vergleichbare Deutungen stellte BRAUCKMANN (1984) zu diagenetischer Mineralumwandlung vor, verursacht durch die oberkretazischen Intrusionen des Vlothoer bzw. Bramscher Massivs: Die Umwandlung des 1Md-Illit-Polytyps zu 2M-Hochtemperaturform unter K^+ -Einbau und Verlust des Überschußwassers. Festzustellen bleibt, daß es sich hierbei aber um einen weit höher liegenden Temperaturbereich als im Wealden des Osterwaldes handelt.

Grundlegende Untersuchungen von ECKHARDT (1963) kamen für Kaolinit zu einem ebenfalls zu berücksichtigendem Ergebnis: Primär stärker fehlgeordneter Kaolinit nimmt mit steigender Temperatureinwirkung in seinem Ordnungsgrad kontinuierlich zu.

Die zwei untersuchten Wealden-Tonsteine weisen also auf eine Zunahme der Zerfallsresistenz mit steigendem Ordnungsgrad im Gitter der Tonminerale hin. Für einen sicheren Nachweis reicht die Probenzahl natürlich nicht aus.

Die hohe Zerfallstabilität der Wealden-Tonsteine ließe sich

nach OSIPOV (1975) auch auf einen sehr hohen Lithifizierungsgrad zurückführen. Er geht dabei von folgendem Schema aus:

- "Status" der Gesteinsverfestigung:
 Syngenese < Diagenese < Katagenese < Metagenese
- Stärke der "strukturellen" Bindungen:
 weiter Koagulationskontakt < enger Koagulationskontakt < Atomkontakt < Phasenkontakt

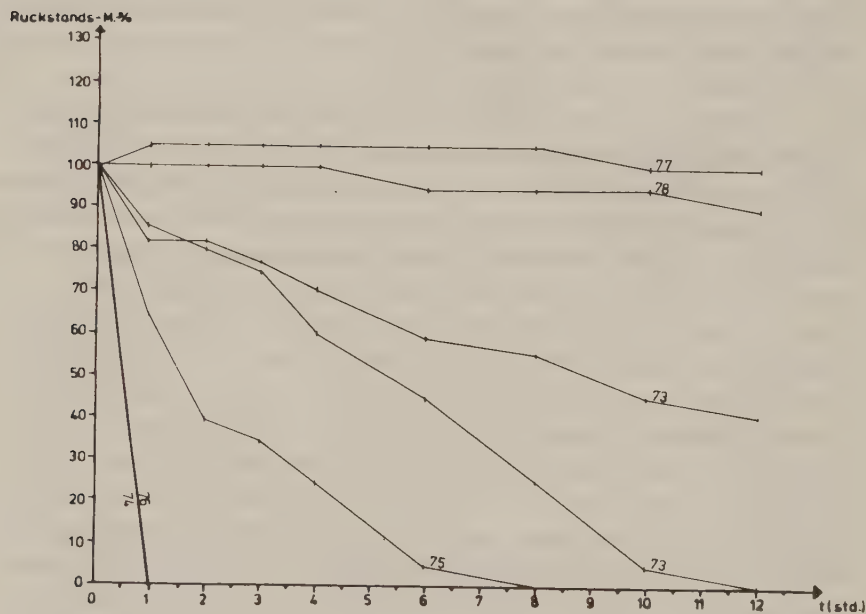


Abb. 39 Zerfallversuch (H_2O) Proben 72-78
 (Einzelkurven)

3.3 Ergebnisse der Zerfallversuche in wässrigen Lösungen

Um die Vorgänge beim Zerfall der Tonsteinproben und den dafür grundlegenden Einfluß der unterschiedlichen Hauptbindungsarten in Detailpunkten besser einschätzen zu können, wurden an ausgewählten Proben Zerfallversuche in wässrigen Lösungen durchgeführt. Es wurden NaCl, HCl, MgCl₂, KOH, Natriumpyrophosphat als übliche Dispergierungsmittel und Spülmittel in wässrige Lösung gebracht. Die jeweiligen Konzentrationen sind der Aufstellung in Kapitel 2.3.10 zu entnehmen. Bei einem Teil der Versuche erfolgte wiederholt die Bestimmung von Veränderungen der Leitfähigkeit und des pH-Wertes (s. Anl.8).

Die Ergebnisse der "Sonderzerfallsuntersuchungen" sind in den folgenden, jeweils diskutierten Abbildungen 40 bis 49 dargestellt (Meßwerte Anl.7).

Während bei den vorangegangenen "Normalversuchen" in H₂O die Hydratation, d.h. die Fähigkeit von Mineralbestandteilen (Kationen und Anionen), sich mit Wasser zu umgeben, stark an der Zersetzung des Probenmaterials beteiligt war, treten bei den Sonderversuchen auch chemische Reaktionen ein. Durch Hydrolyse und Protolyse (chemische Reaktionen mit H⁺- und OH⁻-Ionen) werden z.B. Sauerstoffbrückenbindungen zwischen Metallen und dem Si der Silikate oder dem C der Karbonate nach folgenden Beispielen gesprengt:



In wässrigem Milieu findet zunächst ein Ersatz der an der Mineraloberfläche befindlichen K⁺-Ionen durch H⁺-Ionen statt. Es entsteht KOH-Lösung. Bei Al-O-Spaltung und OH-Anlagerung entstehen Al(OH)₂-Gruppen, bei Si-O-Spaltung Silanolgruppen (Si-OH) (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1976). Umgekehrt besteht über freigesetzte Alkali- und Erdalkali-Ionen die Möglichkeit, daß während der Versuche neue Ionenkontakte, Wasserstoffbrückenbindungen und schwächere Bindungen innerhalb der Hydrathüllen und den Mineraloberflächen zustande kommen. Letztlich stellt die Zerfallstabilität nur dar, in welchem Maße sich im

weitesten Sinne aggregierende und dispergierende Kräfte gegenseitig überwiegen.

Bei der in den Zerfallversuchen sehr stabilen Probe 13 (F_{KT} -Nr. 9, s. Anl.11) handelt es sich um einen smektitisch-illitischen, schluffigen Tonstein des unteren Mittelalb mit hohem Karbonatanteil (16 M.%). Die hier auftretenden Hauptbindungsarten lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- schwache Verkieselung
- etwa 13% des Gesamtmineralgehaltes als Calcitzement in der Matrix
- starke Ionenbindungen (mit hoher KAK von 40,7meq/100g)
 - starke Hydrathüllenkontakte ($Na_{aK}^+ = 38,4\text{meq}/100\text{g}$)
 - starke Tonmineral-kationenkontakte ($K_{aK}^+ = 2,1\text{meq}/100\text{g}$)
- sehr geringer Anteil dispergierend wirkender Huminstoffkomplexe (0,47 M.% C_{org}).

Der Einfluß von HCL- und NaCL-Lösung ist nahezu identisch. Der während des Versuchs eingetretene Massenzersatz liegt innerhalb der meßtechnischen Schwankungsbreite (± 5 M.%) um die "Normalprobe" in Wasser.

Erstaunlich ist, daß der Calcitanteil von der HCL-Lösung kaum angegriffen wird. Deutlich zeigt sich das auch im makroskopischen Zerfallverhalten der Probe. Sie blieb bei geringer Kantenanlösung während des Versuches als Viertelkern deutlich erhalten. Als Erklärung käme eine Abpufferung der dissoziierten H^+ -Ionen im Porenwasser, bzw. den Hydrathüllen, evtl. ein Austausch an den Tonmineralen ohne bedeutende Konzentrationsänderungen in der Hydrathülle in Frage. Das freie H^+ -Ion trägt im Gegensatz zu den anderen einwertigen Kationen wesentlich zur Koagulation und Aggregation bei (s. Kap. 1.3.6). Ein Teil könnte zum Aufbau neuer Wasserstoffbrückenbindungen genutzt worden sein und damit der Tendenz zum Zerfall entgegengewirkt haben.

Bei der Zugabe von 4ml/l Spülmittel (Sm/Pril) findet zu Versuchsbeginn rasch eine beträchtliche Destabilisierung statt. Die Aufhebung von Kontakten über die Hydrathülle durch das Detergentium ließe sich als Erklärung heranziehen. Der Verlust

an Kohäsion beruht in diesem Fall auf einer Abnahme ionarer und Wasserstoffbrückenbindungen, bzw. einer Störung der auf dem Dipolcharakter des Wassermoleküls beruhenden Verbindungen.

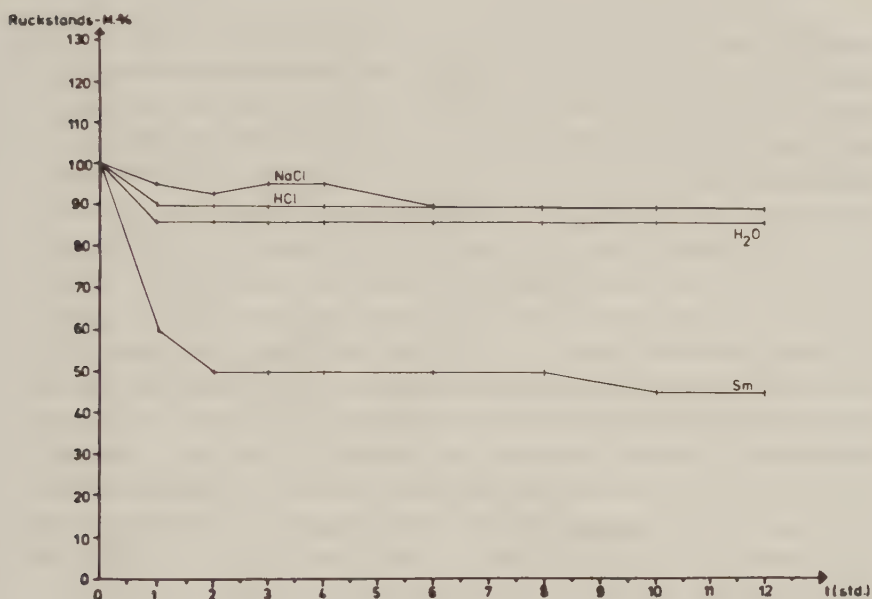


Abb.40 Zerfallversuch Sonderproben, Proben-Nr.13
(Einzelkurven)

Probe 15 (F_{KT} -Nr.8, s. Anl.11) verhält sich bei den Versuchen in Wasser ähnlich wie Probe 13, d.h. sie ist sehr stabil. Es handelt sich um einen smektitisch-illitischen Tonstein mit hohen Schluff- und Karbonatgehalten (Karbonat 14 M.%) aus dem Unteraltb.

Als Hauptbindungsarten sind in Betracht zu ziehen:

- schwache Verkieselung
- ungefähr 10% des Mineralgehalts liegen als Karbonatzement in der Matrix vor
- starke Ionenbindungen (mit sehr hoher KAK von 41,5meq/100g)

- starke Hydrathüllenkontakte ($\text{Na}_{\text{aK}}^+ = 44,7 \text{ meq}/100\text{g}$)
- starke Tonminerkationenkontakte ($\text{K}_{\text{aK}}^+ = 2,3 \text{ meq}/100\text{g}$)
- sehr geringer Anteil destabilisierender Huminstoffkomplexe ($0,40 \text{ M.}\% \text{ C}_{\text{org}}$).

Die Probe verändert ihre Stabilität in den verwendeten Lösungen kaum. Der Einfluß der NaCl-Lösung und Natriumpyrophosphatlösung liegt innerhalb der Meßgenauigkeit. Die hohe Konzentration an Na^+ -Ionen im Porenwasser könnte einen Austausch mit der Versuchsflüssigkeit verhindert haben, so daß keine Veränderung zu beobachten war. Unter HCL-Lösungseinfluß findet ein geringfügig erhöhter Zersatz statt. Es bestehen zwei mögliche Erklärungen dafür. Zum einen kann durch den H^+ -Eintausch an den Tonmineralen eine geringfügige "Übersättigung" des Porenwassers durch die ausgetauschten Alkali- und Erdalkali-Ionen und damit eine Abstoßung eingetreten sein, zum anderen könnte ein kleiner Teil des stabilisierenden Karbonatzements gelöst worden sein. Eine Überlagerung beider Vorgänge ist denkbar. Durch die Versuchsdurchführung in KOH-Lösung kam eine leichte Stabilisierung zustande. An der Probenoberfläche kann wasserlösliches und austauschbares Kalium festgelegt werden (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1976) und über erhöhte elektrostatische Bindungen zu einer Stabilisierung beitragen.

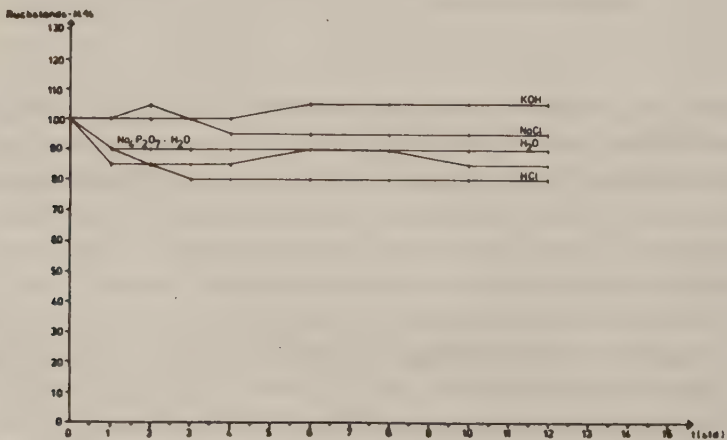


Abb.41 Zerfallversuch Sonderproben, Proben-Nr.15
(Einzelkurven)

Bei den Zerfallversuchen in H_2O stellte sich die Probe 20 als die stabilste aller untersuchten Proben heraus (F_{KT} -Nr.1). Nach anfänglicher Quellung bzw. Massenzunahme durch den Einbau von Wasser besteht eine hohe Dauerfestigkeit. Es handelt sich um einen smektitisch-illitischen, schluffigen Tonstein mit einem geringen Karbonatanteil (3 M.%) aus dem untersten Unter-
alb.

Als Hauptbindungsarten sind in Betracht zu ziehen:

- starke Ionenbindungen (mit höchster KAK aller Proben von 48,5 meq/100g)
 - sehr starke Kontakte über die Hydrathülle
($Na_{aK}^+ = 51,4 \text{ meq/100g}$)
 - starke Tonmineralkationenkontakte
($K_{aK}^+ = 2,3 \text{ meq/100g}$)
- leichte Verkiezelung
- der Anteil an C_{org} bleibt mit 0,42 M.% unbedeutend
- kaum mehr Karbonatzement in der Matrix.

Nur bei HCl-Lösungseinfluß findet ein beträchtlich verstärkter Zersatz (auf 50% Rückstandsmasse) statt. Würde als Ursache allein ein Zersatz des Karbonatzements unterstellt, würde die ursprüngliche Gesamtmenge an Karbonat für eine so starke Destabilisierung nicht ausreichen. Es bestätigt die Interpretationsmöglichkeit bei beiden vorausgegangenen Proben, daß hauptsächlich der Eintausch des H^+ -Ions in den Tonmineraloberflächen entscheidende Auswirkungen zeigt. Die verdrängten ein- und zweiwertigen Ionen bewirken durch hohe Abstoßungskräfte eine selektive Dispergierung der Probe. Während dieser Grenzwert der Ionenkonzentration in der Porenlösung bei den Proben 13 und 15 noch nicht überschritten war, scheint dies bei Probe 20 eingetreten zu sein. Für eine Sättigung der Porenlösung und damit offensichtlich einen thermodynamisch stabilen Zustand dürfte der Einfluß der anderen Versuchslösungen sprechen. NaCl-, $Na_4P_2O_7$ -, KOH- und "Pril"-Lösung stabilisieren die Probe beim Ausgangsgewicht (Abweichungen innerhalb der Meßgenauigkeit), verhindern jedoch ein "Quellen". Es dürfte sich hier im Gegensatz zur folgend diskutierten Probe 23 speziell um eine Sättigung des Elektrolytgehaltes an Na^+ in den mineralnahen Hydrathüllen handeln.

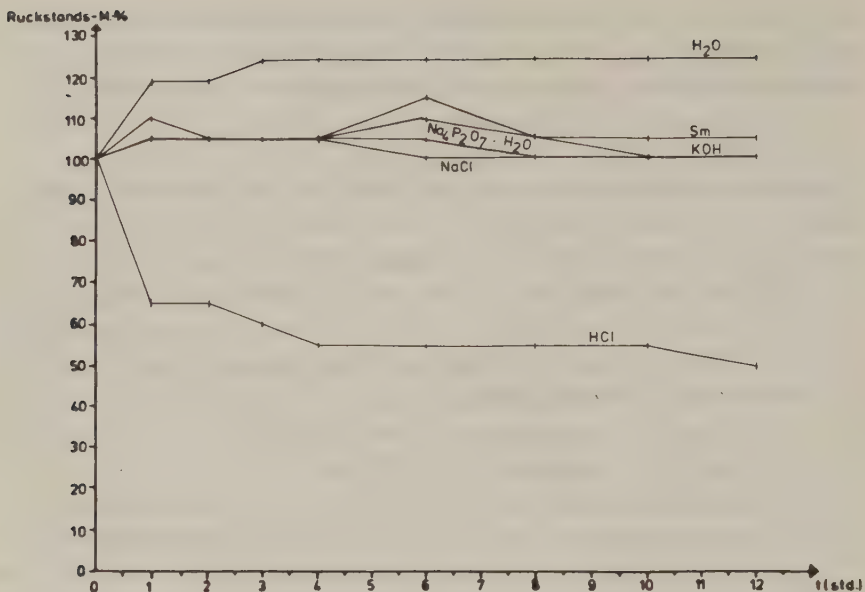


Abb. 42 Zerfallversuch Sonderproben, Proben-Nr.20
(Einzelkurven)

Zu den sehr instabilen Proben der Normalversuche in Wasser gehört Proben 23 (F_{KT} -Nr.41). Es handelt sich um einen illitischen bis smektitisch-illitischen, schluffigen Tonstein. Der Karbonatgehalt ist mit 4 M.% niedrig.

Als Hauptbindungsarten sind anzusehen:

- eine deutlich niedrigere Kationenbindungsstärke (KAK mit 31,8meq/100g etwa um 25-30% niedriger als bei den vorangegangenen Proben; Grund dafür ist der stark verringerte Anteil an ATM mit 10 M.% anstatt über 30 M.%)
 - niedrigerer Na^+ -Gehalt (40,5meq/100g) führt zu schwächeren Hydrathüllenkontakten
 - die über K^+ -Ionen (2,1meq/100g) aufgebauten Tonmineralkontakte
- der Anteil dispergierend wirkender Huminstoffkomplexe ist mit 0,69 M.% immer noch gering, aber doch deutlich höher

- als bei den vorangegangenen Proben
- schwache Verkieselung
- geringer Anteil von Karbonatzement in der Matrix.

NaCl-Lösung verursacht eine sehr deutliche Stabilisierung. Nach 12 Stunden Versuchsdauer werden 50% Rückstandsmasse erreicht, während in H_2O nach bereits 10 Stunden völliger Zersatz eingetreten war. Eine Erhöhung der Na^+ -Ionenkonzentration um 25% in den Hydrathüllen und diffusen Doppellagen wäre als Ursache für den Aufbau stärkerer Kontakte zu nennen. Neben der Steigerung der Hydrathüllenkontakte ist im Vergleich der Proben 20 und 23 der deutliche Unterschied von etwa 60% im Huminstoffgehalt zu berücksichtigen (0,42 M.% zu 0,69 M.%). Wie in Kapitel 1.3.9 dargestellt ist, reichen nach O'BRIEN (1970) bereits einige Zehntelprozent bestimmter organischer Ionen aus um Tone dispergieren zu lassen. Die deutliche Destabilisierung durch höhere Huminstoffgehalte (C_{org}) erst ab einem Schwellenwert von etwa 0,45 M.% läßt sich aus Abbildung 54 ableiten.

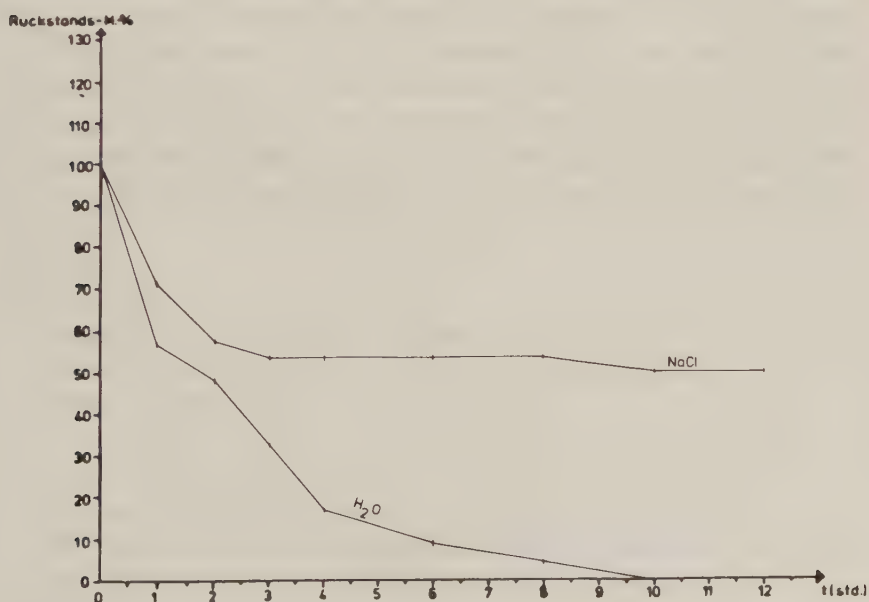


Abb.43 Zerfallversuch Sonderproben, Proben-Nr.23
(Einzelkurven)

Probe 38 gehört zu den instabilen Proben des schluffigen Unter-
alb. Bei einer Dominanz von Quarz und Illit treten ATM (1 M.%),
Kaolinit (5 M.%) und Karbonat (5 M.%) nur mehr akzessorisch
auf.

Die schwache Gesamtbindungsstärke setzt sich hauptsächlich aus
folgenden Komponenten zusammen:

- deutlich geringere Ionenkontakte ($KAK = 20,1 \text{ meq}/100\text{g}$)
 - schwächere Hydrathüllenkontakte ($Na^+ = 31,2 \text{ meq}/100\text{g}$)
 - merklich geringere Tonmineralkationenbindungen
($K^+ = 1,4 \text{ meq}/100\text{g}$)
- ein immer noch niedriger, aber innerhalb der Probenserie
höchste Anteil destabilisierender organischer Substanz
($C_{org} = 0,74 \text{ M.}\%$)
- schwache Verkieselung
- geringe Karbonatzementierung.

$NaCl$ -, $MgCl_2$ - und HCl -Lösung stabilisieren das Probenmaterial
stark (um etwa 60 M.% bei 12 Stunden Versuchsdauer), Spülmittel-
lösung aber nur sehr gering. Eine Erhöhung der Salinität des
Porenwassers, bzw. der Elektrolytkonzentration durch $NaCl$ - und
 $MgCl_2$ -Lösung als Versuchsmedium ist als Ursache der starken
Stabilisierung über Hydrathüllenkontakte zu nennen. Ähnliches
gilt auch für die hohe Rückstandsmasse nach 12 Versuchsstunden
beim Einsatz von HCl -Lösung. Es erfolgt hier nur zuerst der
Austausch der Kationen an den Tonmineralrändern durch die
 H^+ -Ionen.

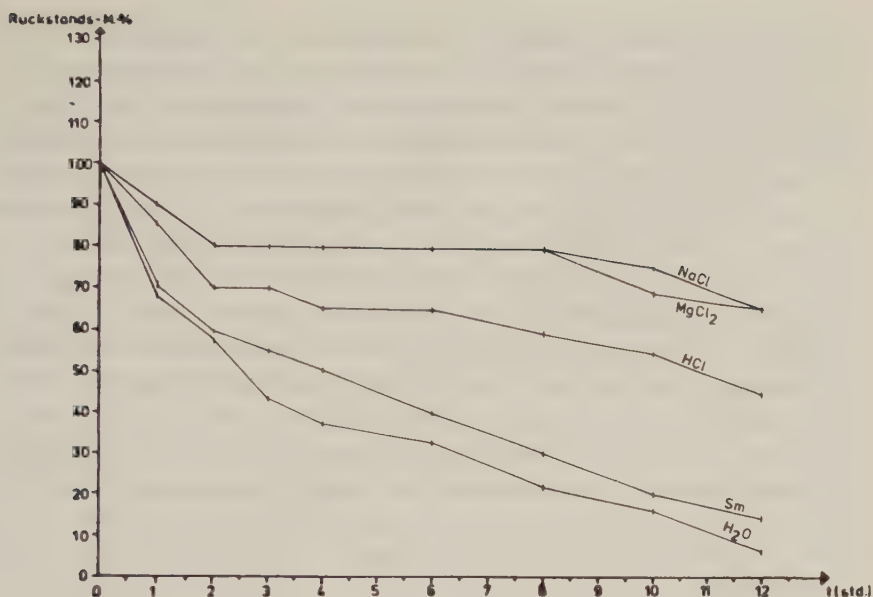


Abb.44 Zerfallversuch Sonderproben, Proben-Nr.38
(Einzelkurven)

Mit zu den stabilsten Proben der "Normalversuche" gehört Probe 52 (F_{KT} -Nr.4). Der smektitisch-illitische, schluffige Tonstein mit 17 M.% Karbonatgehalt wurde in das untere Mittelalb eingestuft. Seine Ähnlichkeit mit der stabilsten Probe 20 ist deutlich.

Als Hauptbindungstypen treten auf:

- Karbonatzementierung in der Matrix (ca. 13 M.% der Probe)
- mittelstarke Auswirkung von Gesamtionenbindungen (KAK = 34,5 meq/100g)
 - eine mittlere Konzentration von Na^+ (35,9 meq/100g) und damit der Hydrathüllenkontakte
 - geringe Tonmineralenkationenkontakte (K^+ = 1,1 meq/100g)
- der Anteil an Huminstoffkomplexen liegt niedrig (0,46 M.%), ein dispergierender Einfluß ist nicht nachweisbar.

Alle in den "Sonderversuchen" eingesetzten Lösungen bewirkten auf die Proben den nahezu gleichen Effekt. Statt einer leichten "Quellung" wie im Normalversuch führte ähnlich wie bei Probe 20 NaCl-, $MgCl_2$ -, Natriumpyrophosphat- und Spülmittellösung als Versuchsflüssigkeit zu einem anfänglich geringen Massenverlust um sich dann zwischen 85 und 95 M.% Rückstand zu stabilisieren. Nachdem im Gegensatz zu Probe 20 HCl-Lösung bei Probe 52 keine bedeutende Destabilisierung verursachte und zwischen beiden Proben hauptsächlich Unterschiede im Gehalt an K^+ -Ionen bestehen, ließe sich schließen, daß der hohe Zersatz der Probe 20 speziell auf dem Austausch von K^+ -Ionen beruht, welche in Probe 52 nur etwa halb so häufig auftreten. Hinzu kommt, daß bei Probe 52 ein Teil der H^+ -Ionen bei der Lösung eines Teils der Karbonatkomponente verbraucht worden sein dürfte.

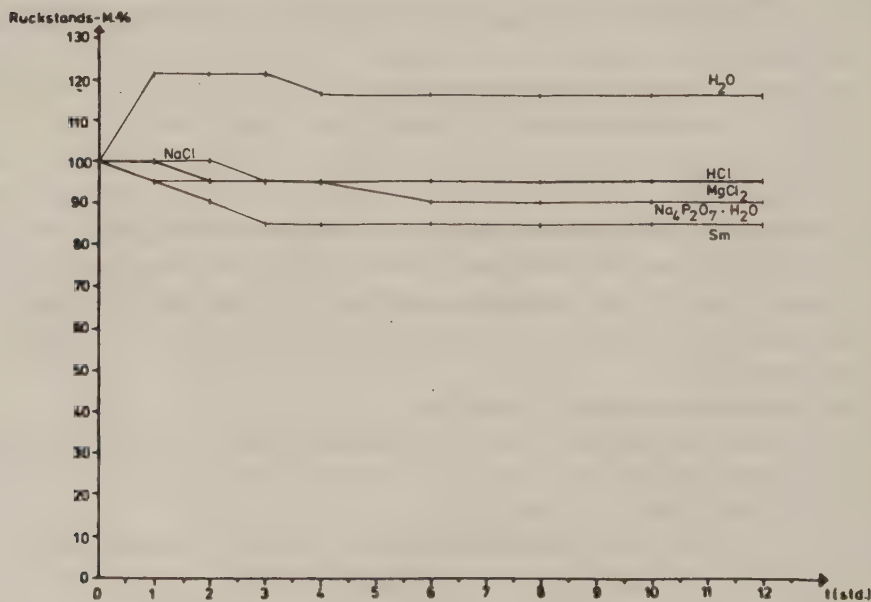


Abb.45 Zerfallversuch Sonderproben, Proben-Nr.52
(Einzelkurven)

Abweichend von den bisher unter "Sonderproben" besprochenen Tonsteinen smektitisch-illitischer Zusammensetzung gehört Probe 57 zu den illitisch-kaolinitischen, schluffigen Tonsteinen des Barreme. Der Karbonatgehalt ist generell sehr niedrig (2,9 M.%). Hauptsächlich wird die geringe Gesamtbindungsstärke gebildet aus:

- Tonmineralkationenkontakten ($K_{aK}^+ = 1,3\text{meq}/100\text{g}$)
- Hydrathüllenkontakten ($Na_{aK}^+ = 17,0\text{meq}/100\text{g}$)
- einem deutlich höheren Anteil an dispergierend wirkenden Huminstoffkomplexen (1,79 M.%)
- Verkieselung und Karbonatzementierung treten in nicht zu berücksichtigendem Maße auf.

NaCl- und Pyrophosphatlösung stabilisieren die Probe bei etwa 40 M.% Rückstand nach 12 Versuchsstunden. Im Vergleich dazu lag die "Normalprobe" zu diesem Zeitpunkt bei 5 M.%. Die erhöhte Na^+ -Ionenkonzentration in der mineralnahen Hydrathülle dürfte die stärkere Kohäsion verursachen. HCl-Lösung führt zu einem schnelleren Anfangszersatz, bleibt aber im Endergebnis im Meßbereich des H_2O -Versuches. Dies ließe sich wiederum durch den Austausch von Kationen durch das H^+ -Ion begründen, der nach anfänglicher Destabilisierung durch lokal überhöhte Ionenkonzentration bald wieder ausgeglichen wurde. KOH-Lösung wirkt sich ähnlich wie HCl-Lösung aus. Auch die Begründung könnte vergleichbar lauten.

Für die Instabilität und den gleichförmigen Zersatz des Materials ist wahrscheinlich die Konzentration an Huminsäure bzw. an Huminstoffkomplexen zu berücksichtigen. Sie sind in der Lage, kontinuierlich H_2O -Moleküle einzubauen, auch wenn sie wie hier am Illit zumindest teilweise an die randlich "offenen" Zwischenschichten gebunden sind. Durch Erhöhung des Wasseranteils sinkt die Konzentration der Porenlösung und damit verringert sich die Bindungskraft über Ionen und Wasserstoffbrücken.

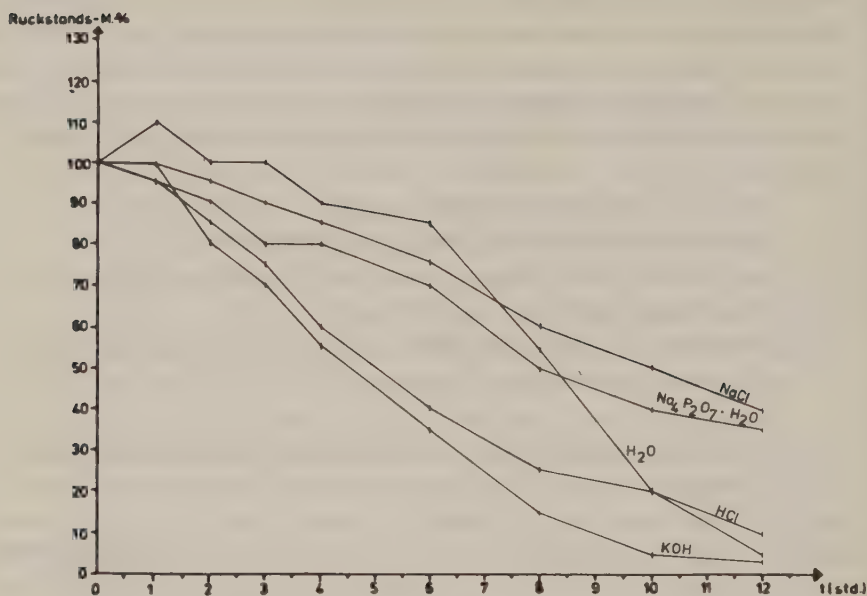


Abb.46 Zerfallversuch Sonderproben, Proben-Nr.57
(Einzelkurven)

Probe 59 repräsentiert eine sehr instabile Probe der Normalversuche in Wasser (F_{KT} -Nr.53). Es handelt sich um einen kaolinitisch-illitischen, schluffigen Tonstein des Barreme, der fast völlig karbonatfrei ist (0,4 M.%).

Hauptbindungsarten sind:

- Tonmineralalkationenkontakte ($K_{aK}^+ = 1,5 \text{ meq}/100\text{g}$)
- schwache Hydrathüllenkontakte ($\text{Na}_{aK}^+ = 9,1 \text{ meq}/100\text{g}$)
- ein hoher Anteil von destabilisierenden Huminstoffkomplexen ($C_{org} = 1,81 \text{ M.}\%$).

Durch Zufuhr von Na^+ -Ionen über die NaCl-Lösung findet keine über die Meßgenauigkeit hinausgehende Stabilisierung gegenüber der Normalprobe statt. Hier scheint der über die Wassereinlagerung in Huminstoffkomplexe gesteuerte Zersatz die Stabilisierung der Hydrathüllenkontakte durch Na^+ -Zufuhr bei

weitem zu überwiegen.



Abb.47 Zerfallversuch Sonderproben, Proben-Nr.59
(Einzelkurven)

Probe 64 zeigt einen deutlichen, aber kontinuierlichen Zerfall (F_{KT} -Nr.51). Es handelt sich um einen kaolinitisch-illitischen, schluffigen Tonstein mit sehr geringem Karbonatgehalt (2,0 M.%).

Die Hauptbindungen verursachen:

- Tonmineralenkationenkontakte ($K_{aK}^+ = 1,4 \text{ meq}/100\text{g}$)
- schwache Hydrathüllenkontakte ($Na_{aK}^+ = 10,3 \text{ meq}/100\text{g}$)
- ein erhöhter Anteil destabilisierender Huminstoffkomplexe ($C_{org} = 1,03 \text{ M.}\%$).

Die verwendeten "Sonderversuchslösungen" von NaCl, $MgCl_2$ und Spülmittel bewirken keine größere Änderung im Stabilitätsverhalten.

Allgemein ist festzustellen, daß kaolinitisch-illitische Mineralzusammensetzungen mit deutlich höheren Anteilen an Humin-

stoffen weit weniger sensibel auf Ionen der Versuchslösungen reagieren als die smektitisch-illitischen, was den großen Einfluß der Ionenaustauschvorgänge auf die Zerfallstabilität bekräftigt. Der Einfluß der $MgCl_2$ -Lösung führt 2 Stunden früher als bei der "Normalprobe" zum völligen Zersatz.



Abb.48 Zerfallversuch Sonderproben, Proben-Nr.64
(Einzelkurven)

Während alle bisher unter dem Titel "Sonderproben" behandelten Proben Kernbohrungen entstammen, wurde Probe 74 einem übertägigen Aufschluß entnommen. Es handelt sich um einen kaolinitisch-illitischen, schluffigen Tonstein mit geringem Gehalt an ATM. Die fast karbonatfreie Probe ist dem mittleren Unterbarreme zuzurechnen. Wie für die meisten Oberflächenproben gültig, trat nach spätestens 1 Versuchsstunde der völlige Zersatz ein. Auch NaCl- und HCl-Lösung konnten keine Stabilisierung bewirken.

Die fehlende Kohäsion oberflächennaher Proben dürfte auf die Einwirkung physikalischer und chemischer Verwitterungsvorgänge zurückzuführen sein. Besonders durch Auslaugungsvorgänge (Kationenaustausch mit Wegführung in Verwitterungslösungen) scheint die innere Oberfläche des Probenmaterials so verändert worden zu sein, daß sich speziell die für die Zerfallsresistenz ausschlaggebenden Bindungen über Tonmineralkationenkontakte und in der Hydrathülle nicht mehr ausbilden können.

Warum gerade die Natriumpyrophosphatlösung zu einer so intensiven Erhöhung der Kohäsionskräfte geführt hat, kann bisher nicht näher begründet werden.

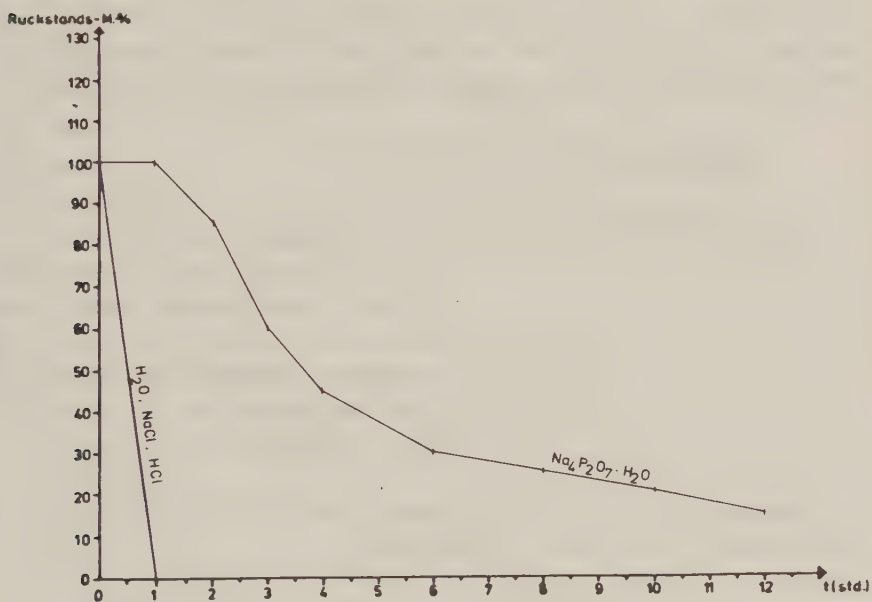


Abb.49 Zerfallversuch Sonderproben, Proben-Nr.74
(Einzelkurven)

4. Statistische Auswertung der Untersuchungsergebnisse

Zur Auswertung der Ergebnisse der Zerfallversuche wurden verschiedene statistische Methoden eingesetzt, da unterschiedliche Korrelationsmethoden je nach Problemstellung anzuwenden waren und Signifikanzgrenzen von Einzelparametern vor einer Weiterverarbeitung der Daten geprüft werden mußten.

4.1 Mittelwert und Vertrauensgrenzen

(nach STUDENT-t-Verfahren)

Zur Abschätzung der Aussagefähigkeit einzelner Parameter wurden für diese vor der weiteren statistischen Bearbeitung Mittelwerte und Vertrauensgrenzen (MARSAL 1967:55) bestimmt.

$$\text{Mittelwert } \bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n}$$

$$\text{Vertrauensgrenze } s_v = \bar{x} \pm t \times s / \sqrt{N-1}$$

t : Faktor abhängig von Sicherheits-
schwelle und Freiheitsgrad (hier
N-1)

t₉₅: Angaben s. MARSAL, Tab.III

N : Zahl der Werte

s : Standardabweichung

Als Beispiel sei der Karbonatgehalt der Proben des Zerfallkurventyps 1 (vgl. Abb.1) angeführt.

Es gilt: $\bar{x} = 12,71 \text{ M.}\%$

s = 6,34 M.%

t₉₅ = 2,45 (nach Tab.III) für N=7

$$12,71 \pm 2,45 \times 6,34 / \sqrt{6} = 12,71 \pm 2,59$$

Zu 95% Wahrscheinlichkeit liegen die Karbonatgehalte zwischen 10,12 und 15,30 M. %.

Eine Auswertung aller Parameter nach obengenanntem Beispiel für einen Signifikanztest über "Mittelwerte und Vertrauensgrenzen" ergab folgende Ergebnisse:

- Der Karbonatgehalt unterscheidet sich zwischen KT (Kurventyp)4/KT3 und KT2 signifikant. Differenzierung ist zwischen KT4/KT1 und KT2/KT3 angedeutet.
- Die KAK unterscheidet sich signifikant zwischen KT4/KT1,KT2 und KT3. Differenzierung zwischen KT1/KT2 und KT2/KT3 ist angedeutet.
- Der K_{aK}^+ -Gehalt unterscheidet sich signifikant nur von KT1/KT4.
- Der Na_{aK}^+ -Gehalt unterscheidet sich signifikant von KT4/KT1, KT2 und KT3.
- Der Gehalt an C_{org} unterscheidet sich signifikant von KT1/KT2,KT3 und KT4, von KT2/KT1,KT3 und KT4, von KT3/KT1,KT2 und KT4, von KT4/KT1,KT2 und KT3.
- Der Anteil an ATM unterscheidet sich signifikant von KT4/KT1,KT2 und KT3.
- Der pH-Wert unterscheidet sich signifikant von KT4/KT1,KT2 und KT3.
- Der Kaolinitanteil unterscheidet sich signifikant von KT4/KT1,KT2 und KT3.
- (Für alle weiteren Parameter wurden entsprechende Berechnungen angestellt).

Als Gesamtergebnis ist festzustellen:

- signifikante Unterschiede zwischen Kurventypen treten auf bei:
 - Karbonatgehalt (K_s)
 - Quarz (Qz)
 - ATM
 - Kaolinit
 - KAK
 - Ca_{aK}^{2+} , K_{aK}^+ , Na_{aK}^+
 - pH-Wert
 - Al_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O
 - C_{org}
- keine signifikanten Unterschiede zwischen den Kurventypen treten auf bei:
 - Teufe
 - Illit/Glimmer
 - Mg_{aK}^{2+}

- Korngrößenverteilungen (<0,002mm bis >0.63mm)
- SiO_2 , Fe_2O_3 , MnO , K_2O , P_2O_5
- w_n

4.2 Berechnung nach der SPEARMAN - Rangkorrelation

Die SPEARMAN-Rangkorrelation wurde zur Bestimmung eines Übereinstimmungskoeffizienten W benutzt (MARSAL 1967:80). Unter Berücksichtigung der Quadratsumme QS und der Anzahl der verglichenen Einheiten läßt sich der SPEARMAN-Rangkoeffizient R bestimmen.

$$R = 1 - \frac{6 \times QS}{K^3 - K}$$

Der Übereinstimmungskoeffizient W wird wie folgt berechnet:

$$W = \frac{12 \times QS}{m^2 \times (K^3 - K)}$$

Für $K \geq 10$ ist die Signifikanz von R zu prüfen, indem der t-Wert $t = R \times \sqrt{(K-2)/(1-R^2)}$ mit dem t-Wert der Tab.III (MARSAL 1967) für $\nu = K-2$ Freiheitsgrade verglichen wird. Übersteigt der berechnete t-Wert $t_{99\%}$, ist R signifikant.

Um die Signifikanz von W zu prüfen bildet man den Faktor D .

$$D = \frac{m^2(K^3 - K)}{12}$$

$$M_R = m(K+1)2$$

R : SPEARMAN-Rangkoeffizient

QS : Quadratsumme

m : Zahl der Meßwerte

W : Übereinstimmungskoeffizient

K : Zahl der verglichenen Parameter

M_R : Rangsumme

D : Rechenparameter aus m und K

t : Student-t-Wert zum Mittelwertvergleich

ν : Freiheitsgrad

Als Beispiel wurden folgende Parameter in die Berechnung mit einbezogen:

K_{Zem} , Qz, ATM, I/Gl, Kaol., KAK, Ca_{aK}^{2+} , Mg_{aK}^{2+} , K_{aK}^{+} , Na_{aK}^{+} , Z, C_{org} , w_n .

Für $m = 57$ und $K = 13$ gilt $\nu = K-2$ (Freiheitsgrade)

Ergebnis: $t = 3,32$ für $\nu = 11$

$t_m = 3,11$ (t_m aus MARSAL1967, Tab.III)

R = signifikant.

Das Ergebnis der Rangkorrelation nach SPEARMAN zeigt, daß zwischen Größenvariationen in den obengenannten Parametern und der Zerfallstabilität eine signifikante Korrelation besteht (die Parameter wurden nach F_{KT} -Nummern 100-156 (vgl Anl.11) geordnet eingegeben).

4.3 Korrelation von Einzelparametern gegen die Rangfolge des Zerfalls (F_{KT})

Im folgenden soll für die wichtigsten Parameter, die am Aufbau der kohäsiven Kräfte und letztlich der Zerfallstabilität eines Gesteins beteiligt und als Meßgröße bestimmbar sind, eine statistische Bewertung erfolgen.

Durch nachfolgend aufgeführte Kombination der jeweiligen Kenngrößen (die sich erst nach Auswertung der gesamten Analytik ergeben haben) läßt sich eine "Formel" für Gesamtzerfallstabilität entwickeln, die gut mit der Reihenfolge des Zersetztes der Probenkörper (F_{KT} -Reihung) korreliert:

Gesamtbindungsstärke M = Summe der Einzelbindungstypen

$$M = V_{SiO_2} + K_{Zem} + Na_{aK}^{+} + K_{aK}^{+} - C_{org}$$

(alle Angaben in M.% umgerechnet)

Ausgehend von linearer Korrelation zwischen Gesamtbindungsstärke M und Zerfallstabilität stellt Anlage 10 einen theoretischen Versuch dar, über eine Wichtung der Einzelparameter (f_1 - f_5) den höchsten Korrelationskoeffizienten zu ermitteln. Er ergab sich als $r = -0,841572$ mit den Wichtungen $V_{SiO_2} \times 1,0$, $K_{Zem} \times 0,80$, $Na_{aK}^{+} \times 12$, $K_{aK}^{+} \times 300$ und $C_{org} \times 6,50$.

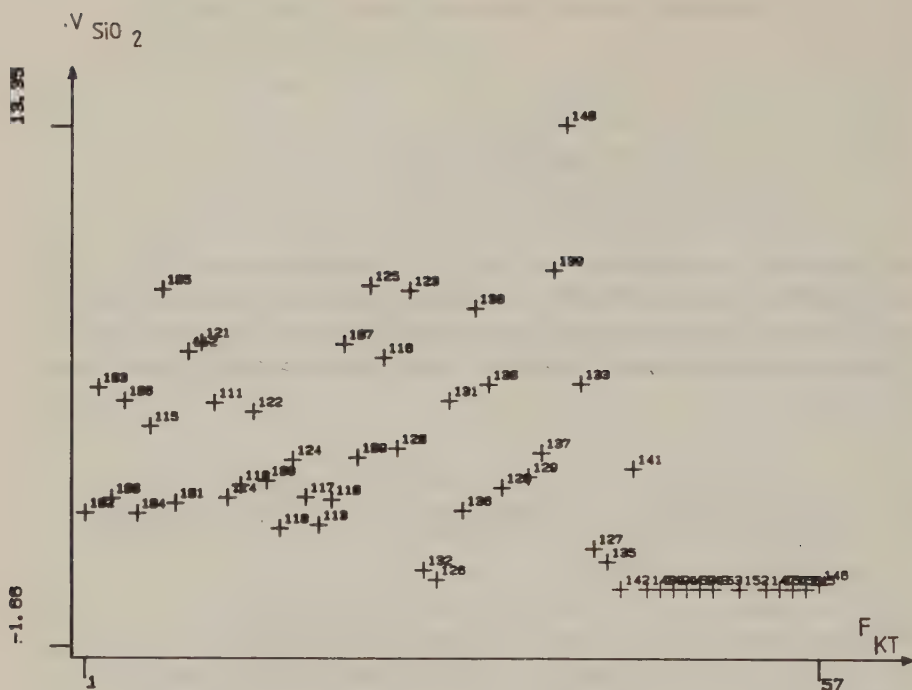


Abb.50 Korrelation der Verkiezelung (V_{SiO_2}) gegen Rangfolge des Zerfalls (F_{KT})
 $r = -0,467802$

Der Einfluß der Verkiezelung auf die Zerfallstabilität läßt sich allein aus der Korrelation gegen die Reihenfolge des Zerfalls der einzelnen Proben nicht deutlich ableiten.

Der Faktor V_{SiO_2} wurde zu einer ungefähren Abschätzung wie folgt ermittelt: Von der Masse an gesamtem SiO_2 (RFA-Analyse) wurden die röntgenographisch ermittelten Anteile an Quarz, 45% der "aktiven" Tonminerale, 40% des Illits und 30% des Kaolinitis abgezogen. Ausgegangen wurde dabei von Mittelwerten an SiO_2 -Gehalten in natürlich vorkommenden Tonmineralen. Nach der Auswertung der Dünnschliffe und REM-Aufnahmen (s. Kap. 2.3.8 und 2.3.9) war festzustellen, daß nachweisbare Verkiezelung an stratigraphische Einheiten gebunden ist. Die oben ermittelte

Restmasse an SiO_2 wurde deshalb mit folgenden Wichtungen versehen, bevor daraus der Faktor V_{SiO_2} gebildet wurde:

- die stärkste Verkieselung trat in den Proben des Unteralb auf; der Restanteil SiO_2 wurde daher einfach gewichtet
- in den Proben des Ober- und Mittelalb sowie des Apt war teilweise Verkieselung angedeutet, aber nicht mehr deutlich ausgebildet, so daß halb gewichtet wurde
- in Barreme- und Hauteriveproben konnte kein Einfluß einer Verkieselung nachgewiesen werden; die Wichtung wurde mit 0 belegt.

Die sichere Quantifizierung des Anteiles amorpher Kieselsäure als Zement stellt ein besonderes Problem dar. Es wäre hierzu die Auswertung einer Vielzahl rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen in den drei Raumlagen nach Art einer Modalanalyse nötig. Dies war im Rahmen der vorliegenden Arbeit aus zeitlichen Gründen nicht möglich.

Der Einfluß des Calcitzements in der Matrix als "Bindungsträger" (K_{Zem}) deutet sich in der Korrelation mit der Zerfallsrangfolge (F_{KT}) nur an (Abb.51).

Für eine überschlägige Einbeziehung des Karbonatzementes in die Bewertung als Bindungsart wurden folgende Vereinfachungen vorgenommen:

Wie bei der Verkieselung weicht das Verhältnis von detritischem Karbonat und Karbonat aus Fossilresten zu Karbonatzement in der Matrix in den untersuchten Sedimenten der einzelnen stratigraphischen Einheiten voneinander ab. Nach den Ergebnissen der Dünnschliffauswertung liegen in Alb- und Hauteriveproben etwa 20 M.% des Karbonates als Fossilrest oder detritische Komponente vor, d.h. 80 M.% im Mittel als Calcit in der Matrix. In den Aptproben tritt etwa die dreifache Menge des Karbonates als Fossilrest bzw. Detritus auf. Es ergibt sich, daß nur mehr ungefähr 40 M.% des Karbonates überhaupt als Zement in Betracht zu ziehen sind.

Barreme- und Wealdenproben weisen keine oder zu vernachlässigende Karbonatgehalte auf.

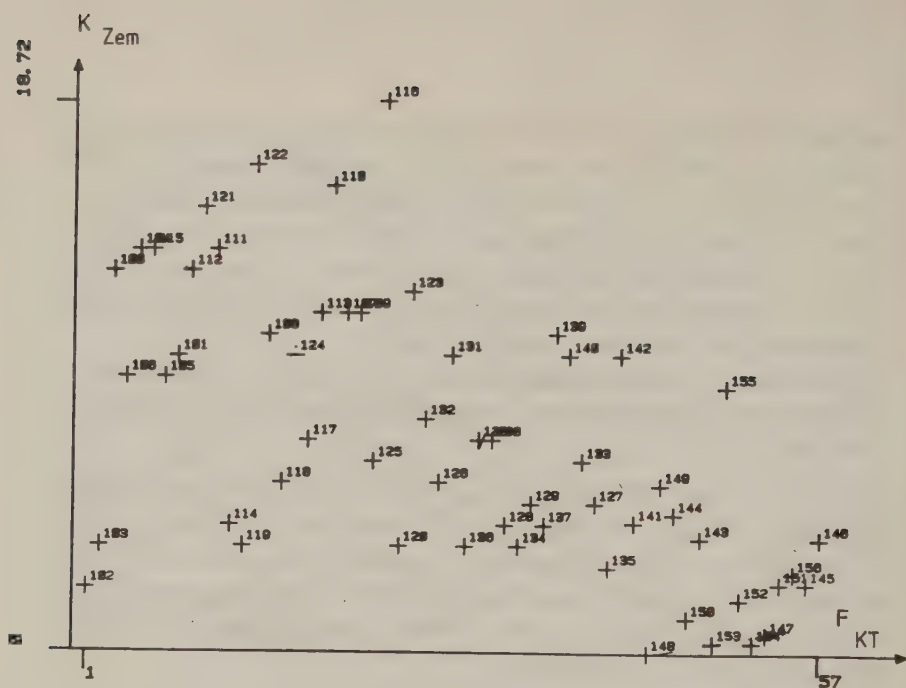


Abb.51 Korrelation des Karbonatzementes (K_{Zem}) gegen F_{KT}
 $r = -0,585224$

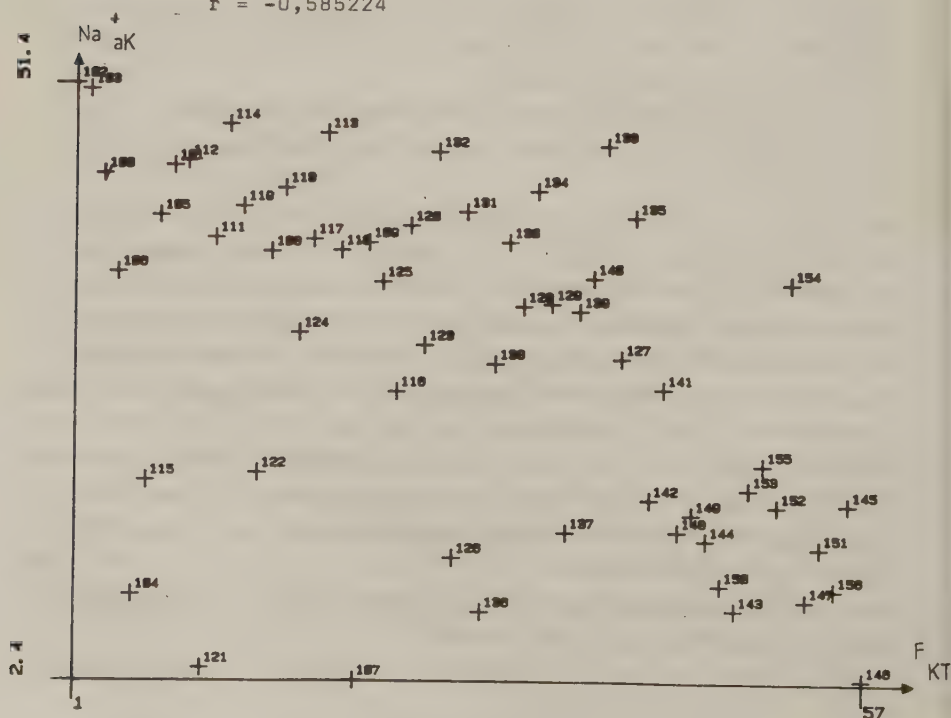


Abb.52 Korrelation von austauschbaren Na^+ -Ionen
 gegen F_{KT} $r = -0,514872$

Ein Zusammenhang zwischen Gehalt an austauschbaren Na^+ -Ionen und Zerfallstabilität läßt sich aus der dargestellten Korrelation nur beschränkt ableiten (Abb.52). Die Na^+ -Ionenmenge wurde trotzdem als Parameter für die Ionenkonzentration in den mineralnahen Hydrathüllen (HELMHOLTZ- und diffuse Doppellage) verwendet, da Na^+ hauptsächlich im Porenwasser gelöst vorliegt und nur zu einem geringen Prozentsatz Mineralen entstammt. Es besteht ein deutlicher Konzentrationsgradient zwischen niedrig gesättigtem freien Porenwasser und hochkonzentriertem Elektrolytgehalt in den mineralnahen Hydrathüllen.

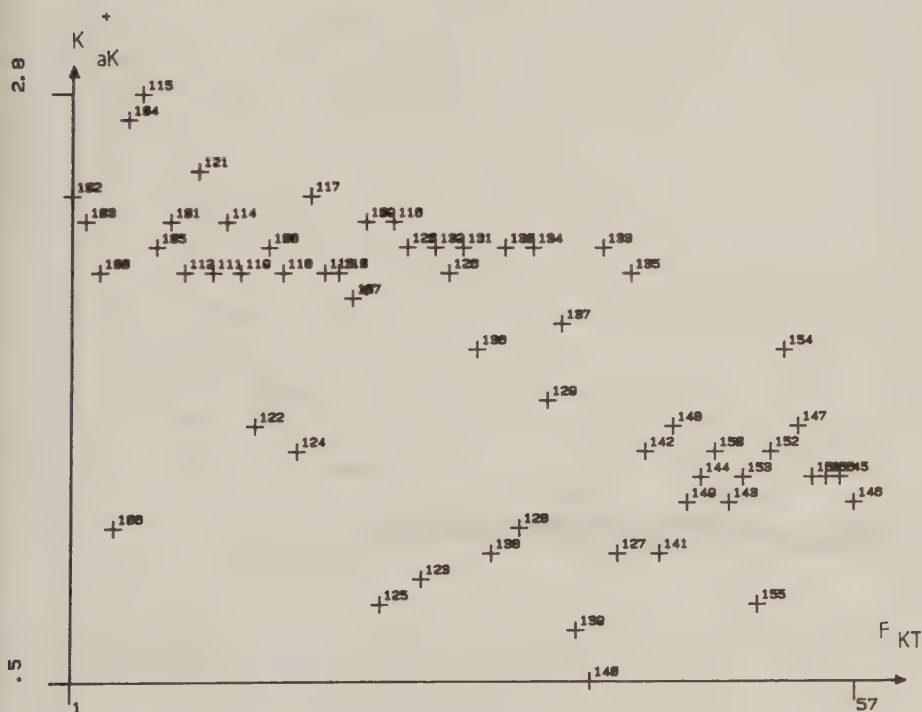


Abb.53 Korrelation der austauschbaren K^+ -Ionen gegen F_{KT}
 $r = -0,606775$

Eine schwache statistische Korrelation besteht auch zwischen dem Anteil an austauschbaren K^+ -Ionen und der Zerfallstabilität (Abb.53). Es deutet sich an, daß mit zunehmendem K^+ -Gehalt die

Resistenz gegen den Zerfall steigt.

Ein Großteil des K^+ dürfte an Tonmineraloberflächen und -kanten ausgetauscht worden sein, nur ein geringer Teil aus dem Porenwasser stammen (vgl. SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1976, DIETRICH 1981).

Der K^+ -Gehalt wurde als Indikator für die Zahl der an den Tonmineralen möglichen Kationenkontaktstellen bei der weiteren Auswertung verwendet. Er diente damit als Maßzahl für die durch Tonmineralkontakte verursachte Bindungsstärke.

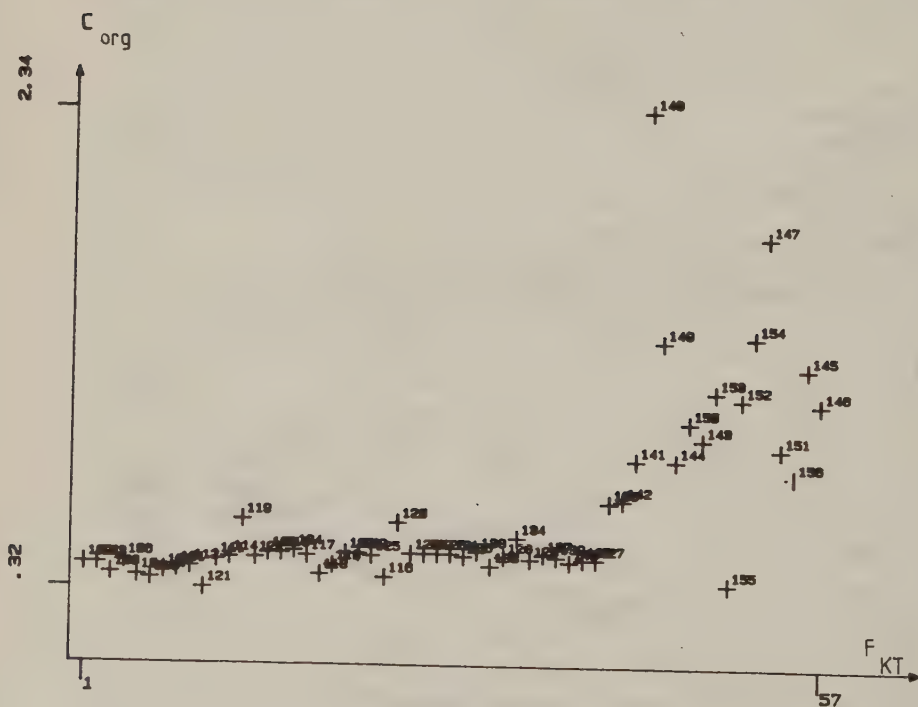


Abb.54 Korrelation des C_{org} gegen F_{KT}
 $r = 0,646793$

Eine Korrelation der Zerfallstabilität mit dem Gehalt an organischem Kohlenstoff (meist als Huminstoffkomplex vorliegend) besteht schwach (Abb.54). Ein Großteil der untersuchten Proben liegt unter einem Schwellenwert von 0,5 M.% C_{org} . Erst über

diesem Wert läßt sich ein destabilisierender Einfluß der Huminstoffkomplexe auf die Zerfallstabilität ableiten.

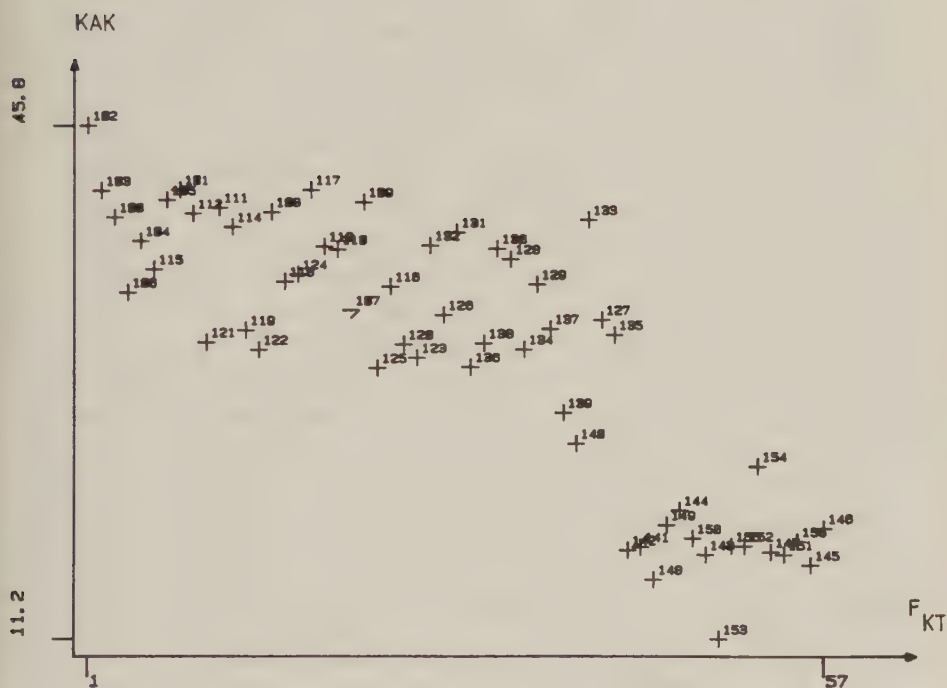


Abb.55 Korrelation der KAK gegen F_{KT}
 $r = -0,837767$

Eine gute Korrelation besteht zwischen der Gesamtkationenaustauschkapazität (KAK) und der Zerfallstabilität. Die KAK bezieht sich auf austauschbare Kationen des Porenwassers (incl. der mineralnahen Hydrathüllen) und der Tonmineraloberflächen, -kanten und geringfügig auch der Tonmineralzweischichten.

Es zeigte sich, daß für die untersuchten pelitischen Sedimente Kationenkontakte insgesamt einen weit deutlicheren und stärkeren Einfluß auf die Zerfallstabilität ausüben, als Verkieesung und Karbonatzementierung.

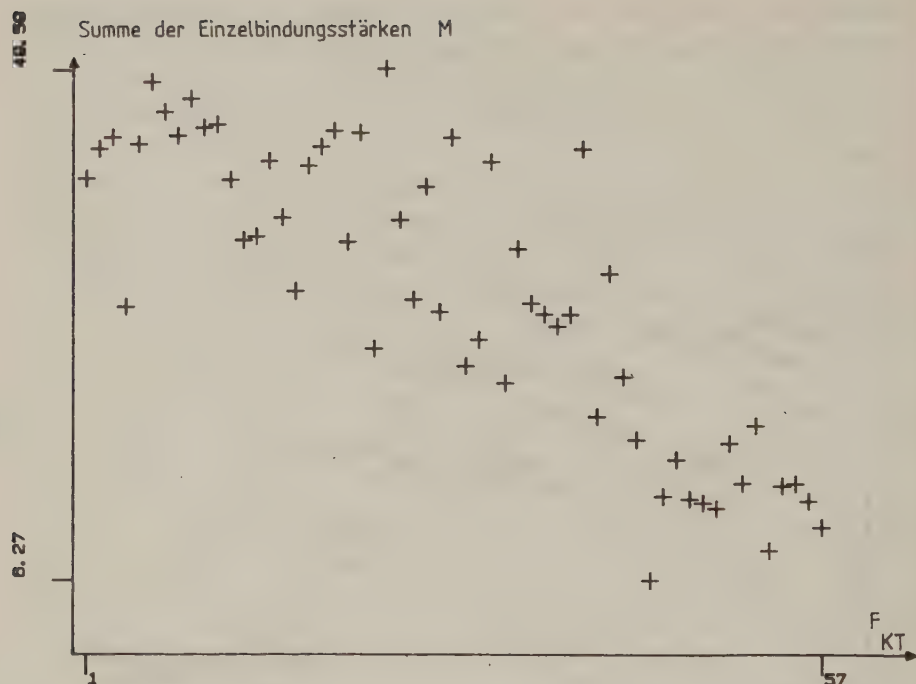


Abb.56 Korrelation der Einzelbindungsstärkensumme M gegen F_{KT}
 $r = 0,841572$

Die oben gezeigte Darstellung umfaßt die Ergebnisse der gesamten vorliegenden Arbeit. Die Summen der Bindungsstärken $M = V_{SiO_2} + K_{Zem} + Na_{aK}^+ + K_{aK}^+ - C_{org}$ (M.%) zeigen abweichend von den Einzelkorrelationen für die Komplexität der Probleme eine gute Abhängigkeit von der Zerfallstabilität, besonders wenn die gemachten Einschränkungen bei der Beurteilung und Quantifizierbarkeit einzelner Bindungsarten und ihres jeweiligen Einflusses mitberücksichtigt werden.

4.4 R - Faktorenanalyse

Zum weiteren Nachweis der bisherigen Aussagen wurde zu einem zusätzlichen statistischen Beleg eine Faktorenanalyse durchgeführt. Sie beruht auf dem Kapitel "Factor Analysis" und den hier aufgeführten Statistik-Programmen von DAVIS (1973:473-536). Die Faktorenanalyse wird genutzt, die Strukturen multivariater Datensammlungen in einer Varianz-Kovarianz-Matrix zu interpretieren. Sie beruht auf der Bildung von Eigenwerten und Eigenvektoren aus der Korrelations- oder Kovarianzmatrix (DAVIS 1973:473). Die Wertematrix (Input Data Matrix) umfaßt für vorliegende Arbeit 57 Proben (KT-Nr.100-156) und 32 Variablen. Da für die 32 Variablen unterschiedliche physikalische Maßeinheiten gelten, sind die Daten vor der statistischen Weiterbearbeitung zu standardisieren (DAVIS 1973:476). Der Erstellung dieser standardisierten Wertetabelle (standardized Input Data Matrix) folgt die Berechnung einer linearen Korrelationsmatrix der Variablen (Similarity Matrix, s. Tab.7). Nach der PCA-Methode (Principal Component Analysis) lassen sich aus der Korrelationsmatrix die Eigenvektoren und Eigenwerte der Variablen bestimmen (DAVIS 1973:478-480). Hier läßt sich auch die Größe des Anteils einer Variablen an der Gesamtvarianz ableiten. Die Elemente der Eigenvektoren (Loadings) werden zu einer Rotation des orthogonalen Achsensystems (Scores) genutzt, um die Raumlage der Ellipse, die die aus der Varianz der Variablen abgeleiteten Vektoren beschreiben, anzugeben (DAVIS 1973:482). Man erhält eine neue Korrelationsmatrix der Variablen im transformierten Achsensystem (Reproduced Correlation Matrix). Es folgt die Berechnung der Matrix der rotierten Variablen in Faktorenform (Rotated Factor Matrix; DAVIS 1973:511) und der Matrix der Belegung der 57 ausgewählten Proben mit den in 2 Faktoren dargestellten 32 Variablen (s. Abb.57). Als Faktor wird der Vektor der Variablen bezeichnet, der dem Anteil der durch ihn repräsentierten Gesamtvarianz proportional gewichtet ist. Zur Faktorenbildung werden die Elemente der Eigenvektoren ($\sqrt{\lambda_i}$) in Normalenform mit der Quadratwurzel des jeweils zugehörigen Eigenwertes multipliziert (DAVIS 1973:506). Faktor I und II stellen also die Vektoren der 32 Variablen dar.

Aus den Punktwolken, die sich bei der Faktorenanalyse ergaben, wurden optisch 4 Gruppen voneinander abgeschieden (s. Abb.57). Für die einzelnen Gruppen wurde erneut die Summe der Bindungsstärken ($M = V_{\text{SiO}_2} + K_{\text{Zem}} + \text{Na}_{\text{aK}}^+ + \text{K}_{\text{aK}}^+ - C_{\text{org}}$) bestimmt und für die jeweilige Gruppe der Mittelwert ($\bar{X}$) errechnet. Die kleine Graphik im rechten unteren Eck der Abbildung 57 zeigt eine Linearkorrelation zwischen den einzelnen Mittelwerten der Gesamtbindungsstärke (M) der jeweiligen Gruppe und dem Mittelwert der für die Gruppe (G_1 - G_4) gültigen Zerfallstabilität (F_{KT}). Die Gruppen G_1 bis G_4 sind vergleichbar mit den "Kurvtypen" 1 bis 4 (s. Abb.1).

Für die Faktorenanalyse wurden folgende 32 Parameter in die Berechnung einbezogen:

K_{Zem} (1), Quarz (2), ATM (3), I/G1 (4), Kaol. (5), KAK (6), $\text{Ca}_{\text{aK}}^{2+}$ (7), $\text{Mg}_{\text{aK}}^{2+}$ (8), K_{aK}^+ (9), Na_{aK}^+ (10), pH (11), Humus (12), KGV_1 = Kornfraktion < $2\mu\text{m}$ (13), KGV_2 = Kornfraktion 2-6,3 μm (14), KGV_3 = Kornfraktion 6,3-20 μm (15), KGV_4 = Kornfraktion 20-63 μm (16), KGV_5 = Kornfraktion > 63 μm (17), SiO_2 (18), TiO_2 (19), Al_2O_3 (20), Fe_2O_3 (21), MnO (22), MgO (23), CaO (24), Na_2O (25), K_2O (26), P_2O_5 (27), SO_3 (28), LOI (29), Cl^- (30), C_{org} (31), w_n .

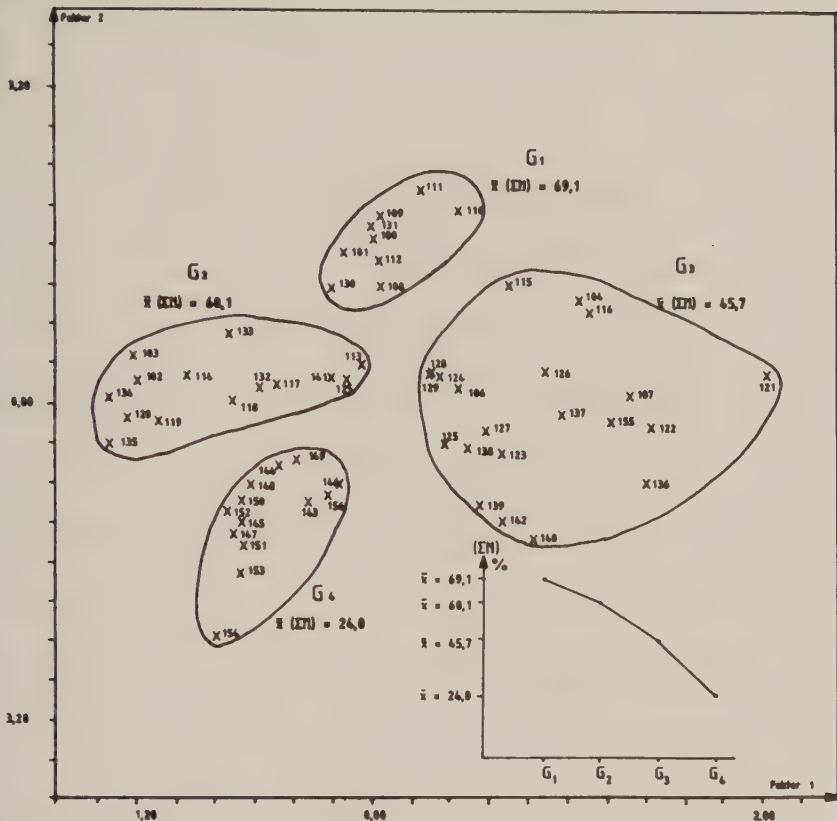


Abb. 57 Gruppeneinteilung nach R-Faktorenanalyse

Die der Faktorenanalyse nach DAVIS (1973) zugrunde liegende Korrelationsmatrix ("Similarity-Matrix") (Tab. 7) zwischen den obengenannten Parametern wurde für folgende Diskussion der Zusammenhänge zwischen Einzelparametern und daraus abgeleiteten Gruppen genutzt.

Tab.7 Korrelationsmatrix der R-Faktorenanalyse
 (nach DAVIS 1973)
 (Bezifferung der Parameter s. Kap. 4.4, 3.Abs.)

Eine Diskussion der Korrelationsmatrix nach DAVIS (1973), die von den höchsten Korrelationen ausgeht und auf immer niedrigere ausgeweitet wird, ist umfangreich. Die korrelierten Wertepaare wurden daher in für die Zerfallstabilität wichtige Gruppen zusammengefaßt. Es handelt sich dabei um die Kieselsäuregruppe (Verkieselung), die Karbonatgruppe (Karbonatzement), die Tonmineralgruppe (Tonmineralkationenkontakte), die Porenwassergruppe (Hydrathüllenkontakte) und die Huminstoffgruppe. Die wichtigste Korrelation für die Kieselsäuregruppe besteht zwischen SiO_2 - und Quarzanteil (+0,86). Ein Großteil des SiO_2 liegt kristallin als Quarz vor. Die Menge an SiO_2 , die in die Tonminerale eingerechnet werden kann, bleibt als Basiswert in etwa gleich. Die amorphe SiO_2 - H_2O -Phase Opal A/CT ist in den untersuchten Sedimenten nur untergeordnet aufzufinden, ihr Anteil an der Verkieselung als Zementation nur schwierig festzulegen (s. Kap. 2.3.9). Zwischen SiO_2 und den Parametern, die die Karbonatzementkomponente repräsentieren, besteht eine generell stark negative Korrelation (SiO_2 : K_{Zem} -0,86; SiO_2 : CaO -0,89; SiO_2 : LOI -0,93). Dies liegt hauptsächlich wohl an den Sedimentationsbedingungen, dem Faziesraum, aber auch an der in den Dünnschliffen nachweisbaren pH-abhängigen, leichten Löslichkeit des Quarzes in Anwesenheit von Karbonaten. Die stark negative Korrelation von SiO_2 zu MnO (-0,85) weist nicht nur darauf hin, daß es zu keiner Paragenese von geeigneten Mineralen kommt, sondern auch, daß eventuell auftretende Mangankrustationen an karbonatisches Milieu gebunden sind. Zwischen dem Anteil an Karbonatzementkomponente, die hier ausschließlich als mikritischer Calcit erfaßt wurde, und der Zerfallstabilität besteht nur eine schwache positive Korrelation (K_{Zem} : F_{KT} +0,59, s. Abb.51). Es besteht ein enger Zusammenhang zwischen Karbonatzementkomponente, CaO -Gehalt und austauschbarem Calcium (K_{Zem} : CaO +0,83; K_{Zem} : $\text{Ca}_{\text{aK}}^{2+}$ +0,75; CaO : $\text{Ca}_{\text{aK}}^{2+}$ +0,84). Dies bedeutet auch, daß ein großer Teil des austauschbaren Ca^{2+} der Karbonatzementkomponente entstammt. Ein geringer Anteil ist aus den aufweitbaren, aktiven Tonmineralen (ATM) zu beziehen. Unter anderem ist die schwach negative Korrelation des Ca^{2+} zur Teufe (-0,64), bzw. des CaO zur Teufe (-0,69) als Hinweis zu verstehen, daß geringere Ca-Anteile im

Porenwasser gelöst auftreten, da der Gesamtkarbonatzementgehalt nicht mehr bewertbar mit der Teufe korreliert ($-0,44$). Sehr starke positive Korrelation bestehen zwischen dem Karbonatgehalt und dem Glühverlust ($\text{LOI} : \text{CaO } +0,97$; $\text{LOI} : \text{K}_{\text{Zem}} +0,81$); hier nur angeführt zur Beurteilung des Maßes an Zuverlässigkeit der gewählten Korrelationsmatrix. Die positive Korrelation von K_{Zem} und MnO ($+0,78$) bestätigt die obengenannte Vermutung, daß Manganführung an karbonatisches Milieu gebunden ist.

Die stark negative Korrelation von CaO zu Al_2O_3 ($-0,86$) wird hier nur repräsentativ für eine Reihe rein geochemischer Abhängigkeiten genannt, welche eine Faziesanalyse stützen. Die Ursachen liegen für das genannte Beispiel in den Unterschieden zwischen der Karbonatführung der smektitischen Albsedimente und den fast karbonatfreien kaolinitischen Barremesedimenten. Eine Maßzahl für die Häufigkeit von Bindungen, die auf Kationenkontakten innerhalb der Tonmineralgruppe und den mineralnahen Hydrathüllen beruhen, stellt die Gesamtkationenaustauschkapazität dar. Sie korreliert gut mit der Zerfallstabilität; $\text{KAK} : \text{F}_{\text{KT}} +0,84$ (vgl. Abb.55).

Für eine zusammenfassende Auswertung der Tonmineralgruppe und ihres Einflusses auf die Zerfallstabilität wurde als Indikator für die Bindungsstärke der Tonmineraloberflächen und -kanten die Konzentration an austauschbaren Kaliumionen verwendet. Diese liegen überwiegend an die Tonminerale gebunden und im Gegensatz besonders zu den Natriumionen nur zu einem geringen Teil im Porenwasser gelöst vor (s. Anl.9). Dabei ist nicht berücksichtigt, daß die unterschiedlichen Tonmineralgruppen der ATM verschiedene K^+ -Austauscheigenschaften besitzen, die noch von diagenetisch verursachten kristallographischen Veränderungen überprägt sein können. Als Beispiel dafür wäre eine vom Fehl Ordnungsgrad des Kaolinites oder Illites abhängige Ionenaustauschfähigkeit zu nennen.

Mit einem Korrelationsfaktor von $+0,61$ ist die Abhängigkeit der Zerfallstabilität vom Anteil an austauschbaren Kaliumionen statistisch gesehen nur angedeutet (Abb.53). Daß keine bessere Korrelation besteht, hängt u.a. damit zusammen, daß auch Calcium- bzw. Magnesiumionen an den Tonmineraloberflächen für

Bindungen zur Verfügung stehen, deren Austauschkapazitäten aber vom Einfluß der Karbonatkomponente überdeckt werden. Starke Auswirkungen auf die Kohäsionskräfte verursacht die Elektrolytkonzentration im Porenwasser. Entgegen früheren Annahmen spielt der natürliche Wassergehalt, der etwa dem freien Porenwasser entspricht, keine nachweisbare Rolle: Die Zerfallstabilität ist nämlich von der Teufenlage völlig unabhängig (Teufe : $F_{KT} +0,14$), der natürliche Wassergehalt hingegen nimmt mit der Teufe deutlich ab (Teufe : $w_n -0,84$). Dies spricht dafür, daß zwischen dem Anteil an freiem Porenwasser, das hier anscheinend ohne Auswirkungen bleibt, und dem hochkonzentrierten Wasser in den mineralnahen Hydrathüllen zu unterscheiden ist. Dies widerspricht auch der Ansicht, daß die Ionenkonzentration im Porenwasser vom jeweiligen Mineralrand bis zur Porenmitte ausgeglichen und damit konstant ist oder ein kontinuierlicher Gradient an Ionenkonzentrationen vom freien Porenwasser zur Mineraloberfläche besteht. Bestätigt werden dadurch Arbeiten von O'BRIEN (1983) über die Verhältnisse im Porenwasser-raum, speziell über die Ausbreitung der diffusen Doppellage in Abhängigkeit von der Ionenkonzentration.

Noch deutlicher als der natürliche Wassergehalt korreliert der Chloridgehalt mit der Teufe (Teufe : $Cl^- +0,97$), d.h. es besteht eine nahezu lineare Zunahme des Chloridgehaltes mit zunehmender Teufenlage. Von Teufe und Wassergehalt hängt auch der Anteil des Gesamtnatriums ab.

Während der Natriumanteil mit zunehmender Teufe stark ansteigt (Na_2O : Teufe $+0,79$) sinkt der natürliche Wassergehalt deutlich. Dies drückt sich in einer klaren Gegenläufigkeit aus (w_n : $Na_2O -0,82$). Das gemeinsame Ansteigen des Natrium- und Chloridgehaltes bestätigt die Korrelation $Na^+ : Cl^-$ mit $+0,78$. Es ist aber darauf hinzuweisen, daß die Konzentrationen an Natrium und Chlorid nicht direkt proportional ansteigen (s. Abb.14). Auch unter Anrechnung der Sulfatgehalte bleibt mehr als die Hälfte der Natriumionen sozusagen ohne Anion. Zusammen mit der Beobachtung, daß mit zunehmender Konzentration an austauschbaren Natriumionen der pH-Wert steigt (Alkalität) drängt sich die Vermutung auf, daß das Natrium an Hydroxidionen gebunden vorliegt.

Die Konzentration an austauschbaren Natriumionen wurde als Indikator für die Ionenbindung innerhalb der mineralnahen Hydrathüllen gewertet, obwohl die direkte Korrelation keine statistische Absicherung mehr zuläßt; $\text{Na}_{\text{aK}}^+ : F_{\text{KT}} +0,52$ (Abb.52). Wie die obengenannten Korrelationen jedoch andeuten, liegt das Natriumion im Gegensatz zu den Kalium-, Magnesium- und Calciumionen, die an Minerale gebunden sind, fast ausschließlich in der Porenlösung vor. Hinzu kommt, daß eine sehr hohe positive Korrelation zwischen Gesamtnatriumanteil und austauschbarem Na^+ (+0,94) besteht. Dies wäre nicht der Fall, wenn spürbare Mengen an Natrium fest in einem Kristallgitter verankert wären.

Auf das gegenläufige Auftreten der Hauptkationen weisen auch die negativen Korrelationen des Natriums mit Magnesium und Calcium hin ($\text{Na}_{\text{aK}}^+ : \text{Mg}_{\text{aK}}^{2+} -0,84$ und $\text{Na}_{\text{aK}}^+ : \text{Ca}_{\text{aK}}^{2+} -0,62$).

Im Zusammenhang mit dem vorstehend Diskutierten ließe sich eine Korrelation $\text{Mg}_{\text{aK}}^{2+} : w_n$ mit +0,72 so begründen, daß Magnesiumionen in der freien Porenwasserlösung zwar auftreten können, an der Ausbildung spürbarer Bindungen aber keinen Anteil haben.

Als letzte auf die Zerfallstabilität einflußnehmende Größe sei die Huminstoffgruppe angesprochen. Je höher der Anteil an organischer Substanz ist, desto niedriger ist die Zerfallstabilität; $C_{\text{org}} : F_{\text{KT}} -0,65$ (Abb.54). Gründe dafür sind u.a. in Kap. 1.3.9 angeführt. Eine noch deutbare Korrelation besteht zwischen organischer Substanz und dem Illitgehalt (+0,69). Ursache dafür ist der "hohe" Anteil organischer Komponente in den illitisch-kaolinitischen Barremetonen. Daß der Gehalt an organischer Substanz nicht vorrangig über eine kolloidale Phase an die Menge an freiem Porenwasser gebunden ist, zeigt die Korrelation $w_n : C_{\text{org}}$ mit -0,69.

Bestehende schwache Korrelationen einzelner Parameter mit bestimmten Kornfraktionen sollen hier nicht diskutiert werden, da sie sich wegen der Beschränkung des Probenmaterials auf relativ gleichförmige, feinstkörnige Sedimente immer auf einfache mineralogische Ursachen beziehen. So besteht z.B. eine Anreicherung der Smektitkomponente in der Feinschluffraktion, was sich auf den Porenraum auswirkt, oder es bestehen generelle

Unterschiede zwischen kaolinitreichen Sedimenten, die ein instabileres Parallelgefüge leichter ausbilden als smektitreiches Material, das mehr zum Aufbau stabilerer Kartenhausgefüge neigt.

Festzuhalten ist, daß eine Abhängigkeit der Zerfallstabilität von einer bestimmten Korngröße nicht nachweisbar ist ($KGV < 0,002\text{mm} : F_{KT} -0,26$).

5. Zusammenfassung der Ergebnisse der Zerfallversuche

Ohne ausreichende Kenntnis der chemischen und physikalischen Grundlagen der Festigkeit von Kornkontakten und Bindungen in sedimentären Gesteinen lassen sich besonders Verwitterungsvorgänge nur schwer interpretieren. W.D.GRIMM (1984) schreibt: "Für die Verwitterungsresistenz ist meist diejenige Mineralart entscheidend, die am verwitterungsempfindlichsten ist. So z.B. können bereits geringe Mengen an toniger Substanz oder an karbonatischem Bindemittel die Verwitterungsbeständigkeit von Sandsteinen stark herabsetzen."

Die Zerfallversuche wurden durchgeführt, um die "schwächsten Glieder der Kette" der Bindungen in den genannten Sandsteintypen aufzufindig zu machen und sie im Rahmen der Gesteinskonservierung gezielt stützen zu können. Eine Untersuchung der genannten Bindemittel war vorrangig, da sich nach Vorversuchen herausstellte, daß die Versuche direkt an den betroffenen Sandsteintypen sich nicht in einem so abgegrenzten Zeitraum durchführen lassen würden. Mit einer möglichst einfachen Methode sollten in vorliegender Arbeit die grundlegenden Eigenschaften der zur Kohäsion beitragenden Parameter bestimmt werden.

Durch die Analyse der Einwirkungen von Wasser und geeigneten wässrigen Lösungen auf ausgewählte pelitische Sedimente konnten die hier auftretenden Hauptbindungsarten bestimmt und versuchsweise auch quantifiziert werden. Wie in den Kapiteln 3.2 und 3.3 dargestellt, sind die Einflüsse der unterschiedlichen Kontaktarten im Einzelnen auf die Zerfallstabilität nur sehr schwer abgrenzbar. Besonders unter dem Einfluß der benutzten

Versuchslösungen überlagern sich die auftretenden Effekte teilweise soweit, daß nur Aussagen über eine ganze Gruppe von Bindungsarten bzw. deren Zusammenwirken möglich waren.

Ausgehend von den Zerfallseigenschaften der smektitisch-illitischen bis kaolinitisch-illitischen Tonmergelsteine und Tonsteine, deren mineralische Zusammensetzung der Bindemittelmatrix in vielen Sandsteinen entspricht, unter der Einwirkung von Wasser wurden vier Zerfallkurventypen voneinander abgegrenzt, die sich durch einen charakteristischen Verlauf unterscheiden (vgl. Abb.58). Das Probenmaterial wurde dafür kontinuierlich in den Flüssigkeitsbehälter eingetaucht und die Rückstandsmasse im Probensieb nach unterschiedlich langer Versuchsdauer gemessen (s. Kap. 3.1).

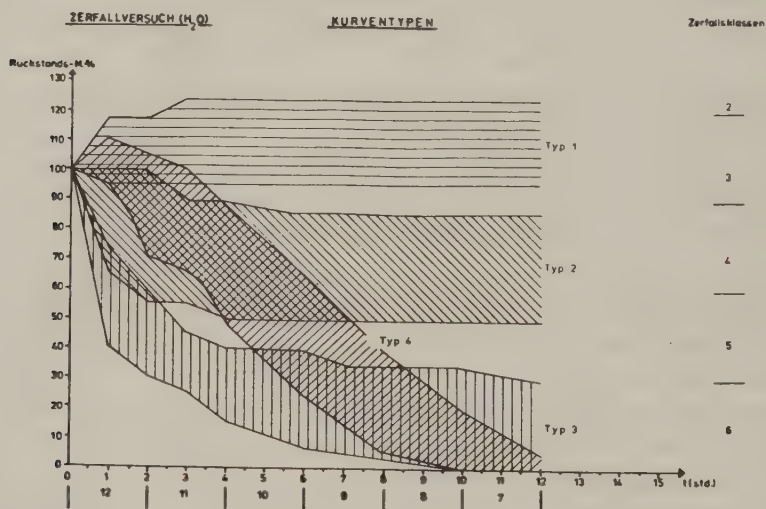


Abb.58 Vier Zerfallkurventypen als Ergebnis der Zerfallversuche

Durch den Einsatz unterschiedlicher wässriger Lösungen wurde der Versuch unternommen, nach der Bedeutung für die Zerfallstabilität geordnet, die ursächlichen Bindungsarten zu klassifizieren.

Für die Prüfung der Verwitterungsbeständigkeit natürlicher Bau-
steine (und damit auch der tonig und karbonatisch gebundenen
Sandsteine) wurde von HIRSCHWALD bereits 1908 ein Gliederungs-
schema entworfen. Er unterscheidet dabei prävalente Eigenschaften
("d.h. solche, welche in erster Linie die Widerstandsfähig-
keit einer bestimmten Gesteinsart bedingen. Es gehören hierzu
bei den Sandsteinen die Festigkeit der Kornbindung, die che-
misch-mineralogische Zusammensetzung des Bindemittels und seine
Widerstandsfähigkeit gegen die erweichende Wirkung des Was-
sers..."), subvalente Eigenschaften ("...oder solche von sekun-
därer Bedeutung, welche auch nicht bei allen Gesteinsvorkomm-
nissen derselben Art auftreten, wie z.B. die Schichtung...")
und akzessorische Eigenschaften ("...oder nebensächliche Eigen-
schaften, wie z.B. ein Gehalt an Glimmerblättchen, an verein-
zelten Glaukonit- oder Feldspatkörnchen"). Bei Klassifizierung
der genannten Eigenschaften ist aber auch deren Intensität
bzw. Quantität zu berücksichtigen (HIRSCHWALD 1908:247). Die
Gesteinseigenschaften werden hier in Werteziffern angegeben,
die auf dem Vergleich unterschiedlicher petrographischer und
gesteinsphysikalischer Untersuchungsergebnisse beruhen. Die
"ziffermäßige Bewertung der für den Wetterbeständigkeitsgrad
der Sandsteine maßgebenden Eigenschaften" (HIRSCHWALD 1908:
327) ist außerordentlich komplex und daher nicht leicht nach-
vollziehbar.

Im Gegensatz hierzu beruht die Beschreibung der Bindungsstärke
(beschränkt auf die tonige und karbonatische Gesteinsmatrix) in
vorliegender Arbeit in erster Linie auf wenigen, geochemisch
bestimmbaren Parametern.

Eine rein qualitative Ordnung beruht auf folgenden Grund-
sätzen:

1. Ordnung: Bindungsarten, die auf Grund der gesteinsphysika-
lischen, der mineralogischen und petrographischen,
der geochemischen, hydrochemischen und sedimento-
logischen Untersuchungsergebnisse hauptsächlich

und ausschlaggebend die Zerfallstabilität begründen. Dies kann sowohl durch die Häufigkeit der auftretenden Bindungen, als auch durch die Bindungsstärke verursacht sein.

2. Ordnung: Bindungsarten, die nach den Versuchsergebnissen die Zerfallstabilität noch bewertbar beeinflussen, den Charakter der Probenstabilität selbst aber nicht mehr bewirken.

Die Abgrenzung beider Ordnungen bleibt zwangsläufig etwas willkürlich solange die technischen Möglichkeiten umfassender, quantifizierbarer Analytik, speziell im mikro- und elektronenoptischen Bereich nicht gegeben sind.

3. Ordnung: Bindungsarten, die analytisch zwar nachweisbar oder theoretisch wahrscheinlich sind, aber zum Aufbau der Zerfallstabilität keinen bewertbaren oder analytisch greifbaren Einfluß erbringen.

Um störende Einwirkungen auf die Interpretation der Ursachen so gering wie möglich zu halten, wurden sehr inhomogene Proben (z.B. mit hohen Anteilen an Gips, Feldspat oder Glaukonit oder einem völlig abweichenden Diagenesegrad), Proben mit Störflächen (wie Mikrorissen) und sehr fossilreiches Gesteinsmaterial z.T. erst nach Versuchsabschluß für eine Auswertung nach Zerfallkurventypen aussortiert (s. Kap. 3.2).

Nach bisherigen Angaben in der Fachliteratur hängt die "Stabilität" von Gesteinen und Böden toniger Zusammensetzung von folgenden Faktoren ab:

- der Korngrößenverteilung
- der mineralischen Zusammensetzung
- dem Gefüge und Mikrogefüge
- dem Anteil an organischer Substanz
- dem Wassergehalt.

Unter "Stabilität" werden hier gebirgsmechanische Festigkeit, bodenmechanische Festigkeit und Verwitterungsresistenz gegenüber chemischen und physikalischen Einflüssen zusammengefaßt, da sie auf vergleichbaren Bindungskräften beruhen. Formelmäßige

Überführungen ineinander sind nicht bekannt.

Die Untersuchungsergebnisse vorliegender Arbeit ließen eine Modifikation und Präzisierung dieser Parameter aus chemischer Sicht, d.h. unter dem Aspekt der Gesteinsverwitterung zu. Die Zerfallstabilität in Wasser und wässrigen Lösungen wird demnach hauptsächlich von folgenden Parametern bestimmt:

- von Bindungen über Tonmineraloberflächen und -kanten (Anteil an austauschbaren Kaliumionen als Indikator der Bindungsstärke)
- von Bindungen innerhalb der mineralnahen Hydrathüllen - den diffusen Doppellagen und der HELM-HOLTZ-Schicht (Konzentration an austauschbaren Natriumionen als Indikator für die Bindungsstärke)
- von Zementierungseffekten (Karbonatzementierung und Verkieselung)
- vom Gehalt an Huminstoffkomplexen, die dispergierend wirken.

Im folgenden wird bei der kurzen Diskussion der einzelnen Zerfallkurventypen auf die genannten Einflußgrößen eingegangen.

"Kurventyp 1": definiert für Zerfallkurven von Proben, deren Masse sofort nach Versuchsbeginn über 100 M.% ansteigt (leichte Quellung) oder innerhalb der Meßgenauigkeit gleich bleibt und die spätestens nach 3 Stunden Versuchsdauer in einen "quasi-stabilen" Zustand übergehen. Die dann konstant bleibenden Meßwerte liegen zwischen 125 M.% und 95 M.% der Ausgangsmasse. Dies gilt bei einem Teil der Versuche auch bis zu einer auf 48 bzw. 60 Stunden ausgedehnten Versuchsdauer.

Der Kurventyp 1 kennzeichnet die stabilsten untersuchten Proben. Eine Abhängigkeit der Resistenz des Materials gegen den Zerfall von der Teufe (3-66m) ist nicht nachweisbar. Der Gesamtkarbonatgehalt (weitgehend Calcit; $\bar{x} = 12,7$ M.%) gibt keinen Hinweis auf einen Einfluß zur Stabilisierung des Gefüges. Die Auswertung der Dünnschliffe ergab, daß ein hoher Anteil des Karbonates in der mikro- bis kryptokristallinen Matrix auftritt.

Nur wenig detritische Karbonatkörner und geringe karbonatische Fossilmen gen wurden gefunden. Die Wirkung des Karbonates in der Matrix als Zement (hier etwa 80 M.%) konnte in den angefertigten REM-Aufnahmen und der Elementverteilungsanalyse in Stichproben nachgewiesen werden (s. Kap. 2.3.9). Gegen einen ausschlaggebenden Beitrag der Karbonatzementkomponente in den vorliegenden Proben spricht aber, daß ein Karbonatanteil von 3 M.% und 5 M.% (Proben 24 und 30) nicht grundlegend zur Stabilisierung beitragen kann. Daß die Karbonatkomponente aber in gewissem Maße darauf Einfluß hat, zeigen die Ergebnisse der Zerfallversuche in HCl-Lösung (s. Kap. 3.3) durch verstärkten Zersatz. Bei einigen Proben verursachte die Behandlung mit HCl-Lösung trotz eines Karbonatgehaltes von bis zu 25 M.% eine Stabilisierung. Diesem Phänomen wird in gesonderten Untersuchungen weiter nachgegangen. Es dürfte hier zu Kationenaustauschvorgängen gekommen sein.

Nach der Dünnschliffauswertung liegt Kieselsäure größtenteils als splittriger, kristalliner Quarzdetritus ($<100\mu\text{m } \varnothing$; $\bar{x} = 24,6 \text{ M.}\%$) vor. Nach der Interpretation der REM-Aufnahmen muß jedoch amorphes SiO_2 als Opal A/CT als gerüstbildender Überzug ("coating") über Minerale und als Zwickelfüllung berücksichtigt werden. Eine quantitative Abschätzung ist nur beschränkt durchführbar. Fraglich bleibt auch, ob diese "Kieselsäurehäutchen" nicht auch destabilisierend wirken können, wenn von ihnen "aktive" Kanten und Oberflächen, d.h. die Ladungsträger der Tonminerale, abgeschirmt werden (s. Kap. 2.3.9). Der Anteil an organischem Kohlenstoff (nach Auswertung der Dünnschliffe und REM-Aufnahmen und der pH-Abhängigkeit wohl meist Huminstoffkomplexe) ist für einen gesicherten Nachweis eines Einflusses auf die Zerfallstabilität zu gering ($\bar{x} = 0,4 \text{ M.}\%$).

Ausschlaggebend für den Zerfallsverlauf des sehr stabilen Kurventypes 1 ist der hohe Anteil an aufweitbaren, "aktiven" Tonmineralen ($\bar{x} = 30 \text{ M.}\%$). Die hohe Ladungsdichte der Mineraloberflächen und Zwischenschichtränder bildet ideale Bindungsträger aus. Ein gutes Indiz dafür ist die hohe Gesamtkationenaustauschkapazität ($\text{KAK } \bar{x} = 40,2 \text{ meq}/100\text{g}$). Da sich die KAK auf Austauschvorgänge sowohl an der Mineralphase, als auch in den

Hydratschichten bezieht, wurde der Gehalt an Kaliumionen ($\bar{x} = 2,16\text{meq}/100\text{g}$), der hauptsächlich dem Illit, untergeordnet dem Smektit, den Wechsellagerungsmineralen und dem Glaukonit zuzuordnen ist, als Maßstab für die Kontaktstärke der Tonminerale gewählt.

Für die Proben des Kurventyps 1 zeigen die REM-Aufnahmen häufig (über Kationen gebundene) stabile Fläche-Kante- und Kante-Kante-Tonmineralkontakte. Einzeltonminerale und daraus gebildete Gefügeelemente (domains) konnten nur sehr selten nachgewiesen werden. Die niedrigsten gefundenen Gefügeeinheiten waren Elementgruppen (clusters) und die häufigsten, mikroskopisch bereits deutbar, Aggregate (peds). Die zusammenfassende Beschreibung der Mikrostrukturen ist schwierig. Es handelt sich um ein relativ kompaktes Gefüge, das zwar reliktsch deutlich ein Kartenhausgefüge nachzeichnet, aber häufig in "gequetschten" Bereichen eine Einregelung bis zum Parallelgefüge erkennen läßt.

Mindestens von der gleichen Bedeutung wie die Kationenkontakte über die Tonminerale sind für die Proben des Kurventyps 1 die Bindungen innerhalb der Hydrathüllen. Eine Abhängigkeit der Stabilität vom natürlichen Wassergehalt bzw. dem freien Porenwasser besteht nicht, wohl aber eine starke von den Kontakten, die von der Elektrolytkonzentration in der festen Wasserhülle (HELMHOLTZ-Lage) und der diffusen Doppellage abhängen. Die Dicke der diffusen Doppellage wird von der Ionenkonzentration bestimmt. Aus dem freien Porenwasser wird ein großer Teil der Kationen in die diffuse Doppellage und feste Wasserhülle abgezogen. Neben den Ionenbindungen tragen die sich ausbildenden Wasserstoffbrücken zur Stabilität der Gesamtstruktur bei. Das austauschbare Natriumion wird als Maßstab für die Bindungskräfte in den Hydrathüllen gewertet, da es im Gegensatz zu Kalium-, Calcium- und Magnesiumionen hauptsächlich in der Porenlösung auftritt (s. Anl.9). Seine Konzentration ist für den Kurventyp 1 am höchsten ($x = 39,6\text{meq}/100\text{g}$), woraus auf die stärksten "Hydrathüllenkontakte" geschlossen wird.

Ein bedeutsamer Anteil von kohäsiven Kräften über den häufig auftretenden Pyrit wird auf Grund seiner Wachstumsformen und seinem isolierten Auftreten als Einzelkristall oder Framboid

in der Mineralmasse ausgeschlossen. Die untersuchten Dünnschliffe und REM-Präparate lassen im Gegenteil den Schluß zu, daß Lagen, in denen feindisperser Pyrit angereichert auftritt, bevorzugte Instabilitätsbereiche sind.

Die folgende Tabelle faßt die wichtigsten Bindungsarten nach Ordnungen (s.o.) noch einmal zusammen:

1.Ordnung: - hohe Kationenkontakte (KAK sehr hoch) - sehr starke Tonmineralkationenbindungen (Anteil an austauschbarem Kalium sehr hoch) - sehr starke Hydrathüllenkontakte (Konzentration an austauschbaren Natriumionen sehr hoch)
2.Ordnung: - bewertbare Karbonatzementbindungen - Auftreten von Verkieselungserscheinungen
3.Ordnung: - Anteil dispergierend wirkender Huminsäurekomplexe sehr niedrig

Tab.8 Bindungsarten in den stabilsten Proben der Zerfallversuche (Zerfallkurventyp 1)

"Kurventyp 2": definiert für Zerfallkurven von Proben, deren Masse zu Beginn der Versuche kaum bis mäßig abnimmt und der Zersatz sich nach spätestens 6 Versuchsstunden stabilisiert hat. Zwischen 50 und 85 M.% an Probenrückstand bleibt die jeweilige Zerfallkurve über mindestens 12 Versuchsstunden konstant.

Kurventyp 2 ist durch einen schnellen, aber geringen Zerfall zu Versuchsbeginn gekennzeichnet und den baldigen Übergang zur Gewichtskonstanz. Eine Teufenabhängigkeit der Zerfallstabilität ist nicht erkennbar.

Für den Einfluß der Karbonatzementbindung in der mikro- bis kryptokristallinen Grundmasse gilt das gleiche wie für Kurventyp 1. Ein bewertbarer, aber nicht dominierender Anteil am Aufbau der Strukturstabilität ist nachweisbar. Die Kieselsäurekomponente ($\bar{x} = 23,5$ M.%) setzt sich fast völlig aus splittrigem Quarzdetritus zusammen. Anders als bei Kurventyp 1 ist Opal A/CT als Bindungsträger zwar nicht ganz ausgeschlossen, aber nur mehr selten nachzuweisen. Der Anteil an organischem Kohlenstoff ist nur geringfügig höher ($\bar{x} = 0,45$ M.%), bleibt für einen gesicherten Einfluß aber immer noch zu gering. Die Abnahme der Gesamtkationenaustauschkapazität ($\bar{x} = 35,6$ meq/100g) weist auf die verringerten Kationenkontakte hin. Der Gehalt an austauschbaren Kaliumionen ist etwas geringer ($\bar{x} = 2,0$ meq/100g), ebenso die Konzentration an austauschbaren Natriumionen ($\bar{x} = 32,8$ meq/100g). Die Bindungskräfte innerhalb der mineralnahen Hydrathüllen sind also etwas schwächer als in der stabilsten Probenserie. Das Mikrogefüge stellt sich wie in Kurventyp 1 dar.

- | |
|--|
| <p>1.Ordnung: - noch starke Kationenkontakte (KAK hoch)</p> <ul style="list-style-type: none"> - starke Tonmineralkationenkontakte
(Anteil an austauschbaren Kaliumionen hoch) - starke Hydrathüllenkontakte
(Konzentration an austauschbaren Natriumionen hoch) |
|--|

2.Ordnung: - bewertbare Karbonatzementbindungen
--

- | |
|---|
| <p>3.Ordnung: - Anteil dispergierend wirkender Huminstoffkomplexe sehr niedrig</p> <ul style="list-style-type: none"> - Verkieselung kaum mehr nachweisbar |
|---|

Tab. 9 Bindungsarten in den stabilen Proben der Zerfallversuche (Kurventyp 2)

"Kurventyp 3": definiert für Zerfallskurven von Proben mit einem sehr raschen Gewichtsverlust zu Versuchsbeginn (nach 2 Stunden Versuchsdauer unter 60% Rückstandsmasse). Es folgt eine Stabilisierung des Probenzersatzes, wobei nach 12 Versuchsstunden 0 - 30 M.% der Probe erhalten bleiben, bzw. ein völliger Probenzerfall frühestens nach 10 Stunden erfolgt.

Kurventyp 3 charakterisiert also Proben mit einem sehr schnellen Anfangszerfall, die sich im weiteren Ablauf aber stabilisieren. Eine Abhängigkeit des Zerfalls von der Teufenlage ist ebenfalls nicht festzustellen.

Der Gesamtkarbonatgehalt ist ähnlich hoch wie bei den beiden vorangegangenen Zerfallskurventypen ($\bar{x} = 12,0$ M.%). Es treten hier jedoch vermehrt Proben auf, in denen ein weit größerer Anteil des Karbonates an Fossilschalen und auch an detritische Calcitpartikel gebunden ist. Der zementierend wirkende Anteil an Karbonat in der mikro- bis kryptokristallinen Matrix wurde im Durchschnitt zu etwa 40 M.% des Gesamtkarbonatgehaltes bestimmt. Kieselsäure tritt hier ebenfalls meist kristallin als splittriger Quarzdetritus auf ($\bar{x} = 24,7$ M.%). Der Anteil an organischem Kohlenstoff ($\bar{x} = 0,51$ M.%) ist geringfügig höher als in der vorhergehenden Gruppe. Für eine genaue Bewertung ist der Unterschied aber nicht signifikant genug.

Die Dichte möglicher Kationenkontaktstellen ist geringer als bei Kurventyp 2 (KAK $\bar{x} = 31,1$ meq/100g). Die Menge an austauschbaren Kaliumionen hat deutlich abgenommen ($\bar{x} = 1,6$ meq/100g). Es läßt sich daraus ableiten, daß der Anteil der Tonmineralbindungen an der Gesamtbindungsstärke kleiner geworden ist. Die Konzentration an austauschbaren Natriumionen ist ähnlich hoch wie bei Kurventyp 2. Die Bindungskräfte, die sich allein aus der Elektrolytkonzentration in der diffusen Doppel- lage ableiten lassen, haben relativ also an Bedeutung gewonnen. Die Dichte der Kationenkontakte hat von Kurventyp 1 über Typ 2 nach Kurventyp 3 kontinuierlich abgenommen. Wasser weitet diese Kontaktstellen bis zu einem Stadium auf, in dem ein Teil der Kationenkontakte an Tonmineralen durch den Einbau von Was-

sermolekülen in Hydrathüllenkontakte übergeht. Bei weiterer Zufuhr von Wasser verringert sich die Elektrolytkonzentration speziell in der ausschlaggebenden diffusen Doppellage immer mehr, bis ein Mineral- und Hydrathüllenkontakt nicht länger besteht und die Partikel, sich kontinuierlich ablösend, in die Suspension übergehen. Die schon ursprünglich geringeren Ionenkontakte deuten sich in einem zwar mit Kurventyp 1 und 2 vergleichbaren, aber lockereren Mikrogefüge an. Es treten vereinzelt Lösungskanäle auf.

- | |
|--|
| <p>1.Ordnung: - starke Hydrathüllenkontakte
 (noch hohe Konzentration an austauschbaren Natriumionen)</p> <p>- mäßig starke Tonmineralkationenkontakte
 (Gehalt an austauschbaren Kaliumionen deutlich geringer)</p> |
|--|

- | |
|--|
| <p>2.Ordnung: - geringe Karbonatzementbindungsstärke</p> |
|--|

- | |
|---|
| <p>3.Ordnung: - noch schwacher Einfluß der Huminstoffkomplexe</p> <p>- Verkieselung</p> |
|---|

Tab.10 Bindungsarten in den instabilen Proben der Zerfallversuche (Kurventyp 3)

"Kurventyp 4": definiert für Zerfallkurven von Proben, die kurz nach Versuchsbeginn bis zu 10 M.% Wasser aufnehmen, unverändert bleiben oder nicht mehr als 5 M.% verlieren, dann kontinuierlich mit fortschreitender Versuchsdauer an Gewicht verlieren und nach 10 bis 13 Stunden vollständig zerfallen sind.

Im Gegensatz zu den 3 vorangegangenen Zerfallkurventypen (Proben smektitisch-illitischer Zusammensetzung) zeichnet Kurven-

typ 4 aus, daß die Proben kaolinitisch-illitischer Zusammensetzung während des Versuches kontinuierlich zerfallen. Unterschiedlich ist auch die Art des Zersatzes. Während bei den Proben vom Typ 1 bis 3 der Massenverlust von außen nach innen bis zur Gewichtskonstanz erfolgt, zerfallen die Proben des Typs 4 schon früh nach Versuchsbeginn in mehr oder weniger gleichförmige, etwa fingernagelgroße Komponenten, die sich dann weiter zersetzen.

Eine Stabilisierung des Gefüges durch Kieselsäurehäutchen oder Karbonatzement erfolgt nicht mehr bewertbar. Kontakte über Kationen sind sehr viel schwächer als bei den bisher besprochenen Gruppen ($KAK \bar{x} = 17,5 \text{ meq}/100\text{g}$). Während der Verlust an Tonmineral-kationenkontaktplätzen sich anscheinend kontinuierlich fortsetzt, wenn vom Gehalt an austauschbaren Kaliumionen ausgegangen wird, geht die Konzentration an austauschbarem Natrium auf weniger als die Hälfte zurück ($\bar{x} = 14,7 \text{ meq}/100\text{g}$).

Die wegen der niedrigen Elektrolytkonzentration nun relativ breite diffuse Doppellagen und die nur mehr schwach gebundenen Tonminerale lassen ein leichtes Eindringen von Wasser in den Probenkörper zu und verlieren durch den Einbau von Wassermolekülen rasch an Kohäsionskraft. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff ($x = 1,18 \text{ M.}\%$) liegt signifikant höher als bei den bisher genannten Zerfallstypen 1 bis 3 und wirkt über die Huminstoffkomplexe destabilisierend. Tonmineralhuminsäure- oder Huminsäurekomplexe könnten als Regulativ die Aufnahme und den Einbau von Wassermolekülen steuern. Dies wäre eine Möglichkeit, die Kontinuität des Zersatzes bis zum endgültigen Zerfall zu erklären.

Die geringe Zerfallstabilität dieses Gesteinstyps auf Grund seiner mineralischen Zusammensetzung läßt sich durch REM-Untersuchungen nachweisen. Vorrangig handelt es sich hierbei um mehr oder weniger gut ausgebildetes Parallelgefüge mit einer deutlichen Präsenz auch niedriger Gefügeeinheiten (wie Einzel-tonmineralstapeln).

1.Ordnung:	- mäßig starke Tonmineralkationenkontakte (mittlerer Gehalt an austauschbaren Kalium- ionen) - schwache Hydrathüllenkontakte (geringe Konzentration an austauschbaren Natriumionen)
2.Ordnung:	- erhöhter Anteil dispergierend wirkender Huminstoffkomplexe
3.Ordnung:	- Karbonatzementbindungen - Verkieselung

Tab.11 Bindungsarten in den instabilsten Proben der
Zerfallversuche (Kurventyp 4)

In der folgenden Abbildung 59 ist der Anteil der Einzelbindungstypen an der Gesamtbindungsstärke M noch einmal graphisch zusammengefaßt. Getrennt nach den vier Zerfallkurventypen zeigt sich, daß die Einzelparameter mit der Gesamtbindungsstärke jeweils nur schwach korrelieren (s. Kap. 4.3). Erst nach der Summation der einzelnen Bindungsarten ergibt sich eine deutliche Abhängigkeit der Zerfallstabilität von der Gesamtbindungsstärke (s. Abb.60).

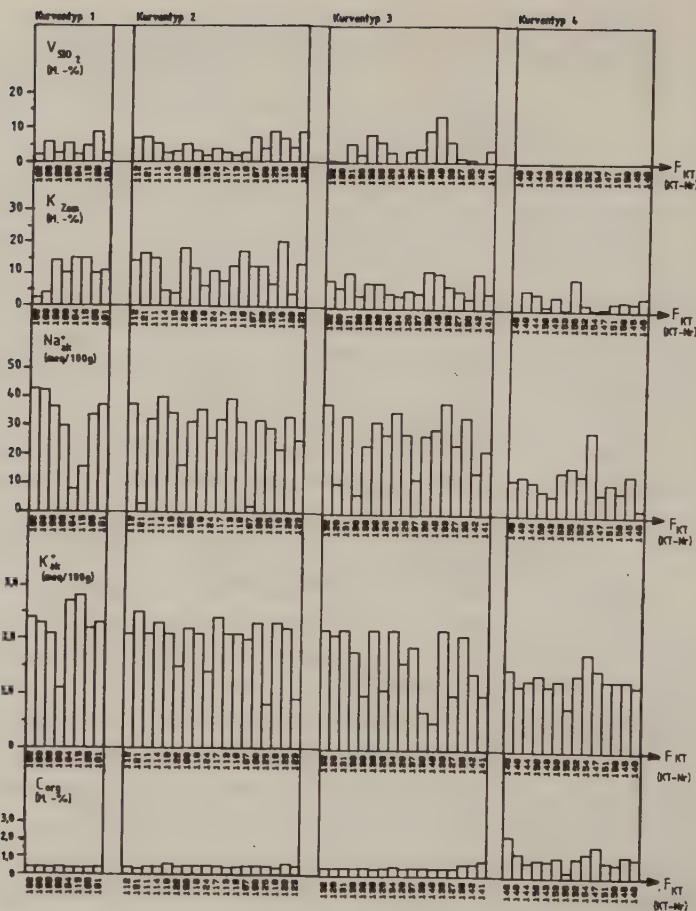


Abb.59 Darstellung des quantitativen Anteiles der Einzelbindungstypen an der Gesamtbindungsstärke M

Für die Berechnung der Gesamtbindungsstärke aus den Einzelbindungstypen wurde ein Wichtungsfaktor f_x für die jeweiligen Bindungsarten bestimmt, wobei von linearer Korrelation gegen die Zerfallstabilität (F_{KT}) ausgegangen wird (s. Anl.10). Bei einer Summierung der Einzelbindungstypen und einer folgenden Korrelation mit der Zerfallstabilität ohne Wichtung der Faktoren beträgt der Korrelationsfaktor 0,68. Die höchste Korrelation

durch Wichtung liegt bei 0,84. Es lassen sich nun die Einwirkungen der Einzelbindungstypen auf die Gesamtbindungsstärke zueinander in ein Verhältnis setzen, was einer Quantifizierung gleichkommt. Da für die Berechnung der optimalen Wichtungsfaktoren kein geeignetes Rechenprogramm zur Verfügung stand, sind die angegebenen Werte nicht völlig exakt, die Größenordnung dürfte aber richtig sein.

Bei einer Auswertung in der Art einer Sensibilitätsanalyse erhält man als Ergebnis, daß, relativ auf den Einfluß der Verkie- selung (1x) bezogen, die Karbonatkomponente nur 0,8fach gewertet werden darf, die Konzentration an austauschbaren Natrium- ionen jedoch 12fach, der Gehalt an austauschbarem Kalium 300- fach und der Anteil an organischer Substanz 6,5fach (s. Kap. 4.3), um die höchstmögliche Korrelation zwischen Gesamtbindungs- stärke M und Zerfallstabilität zu erhalten. Für die untersuch- ten Pelite bedeutet dies, daß ihre Zerfallstabilität in der Hauptsache von Tonmineralalkationenkontakten und Hydrathüllenkon- takten bestimmt wird.

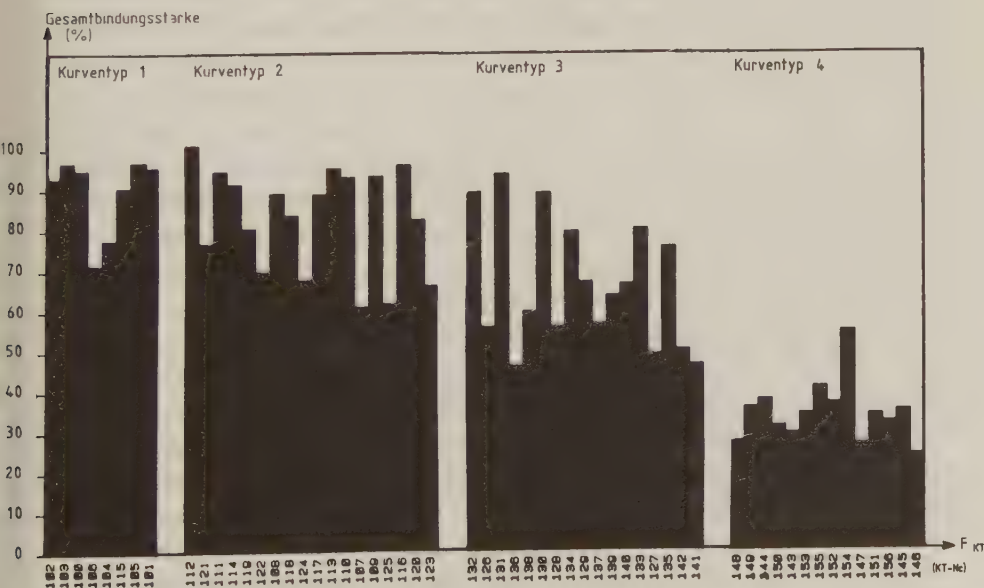


Abb.60 Gesamtbindungsstärke M (berechnet als Summe der Einzelbindungstypen und geordnet nach sinkender Zerfallstabilität wie in den Zerfallversuchen bestimmt)

6. Einfluß der Ergebnisse auf andere geowissenschaftliche Fragestellungen

6.1 Zur Verwitterungsforschung bei Naturwerksteinen

Verwitterungsvorgänge beruhen auf physikalischer (Frostsprengung u.a.) und chemischer (z.B. Hydrolyse und Hydratation) Zerstörung kohäsiver Bindungen. Chemische Verwitterungsreaktionen lassen sich zumeist auf ionare Austauschvorgänge zurückführen, deren analytischer Nachweis oft mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist. Dies gilt insbesondere für tonig gebundene Sandsteine, für deren erfolgreiche Konservierung z.B. als Naturwerkstein die Kenntnis der vorherrschenden Bindungsverhältnisse zwischen den mineralischen Komponenten Voraussetzung ist. Je höher der Anteil an Tonmineralen (unter Berücksichtigung der Tonmineralart) in der Gesteinsmatrix ist, umso empfindlicher reagiert das Gestein auf einen sich verändernden Chemismus. Ein gutes Beispiel für einen Sandstein dieses Typs wäre der Schlee-rither Sandstein (feldspathaltiger lithischer Arenit) mit einem sehr hohen Anteil an Chlorit neben Illit in der tonigen Bindematrix (SNETHLAGE 1984).

Ein Teil der Vorgänge, die in Verwitterungsreaktionen ablaufen, wird während der durchgeführten Zerfallversuche simuliert. Besonders interessant sind dabei die Auswirkungen der verwendeten Lösungen auf das Stabilitätsverhalten des Gesteinskörpers. Sind nämlich die grundlegenden Kontaktarten, die Bindungstypen, in einem Gestein bekannt (wenn möglich halbquantitativ), lassen sich gezielt Einzelbindungsarten stützen oder neu schaffen und dispergierend wirkende Komponenten abschwächen oder eliminieren. Ein gutes Beispiel dafür sind Vorgänge bei der Kieselsäure-esterverfestigung, durch die ein SiO_2 -Gel-Überzug über die mineralischen Partikel erzeugt wird, d.h. eine Art künstlicher Verkieselung erzielt wird. Die Zunahme an mechanischer Festigkeit durch eine solche Behandlung ist durch Einzelmessungen bestätigt. Diese schafft starke neue interpartikuläre Bindungen, wirkt auf bindungsaktive Tonmineralanten aber auch abdeckend,

was einen Kohäsionsverlust an Tonmineralkationenkontakten verursacht.

Zerfallsuntersuchungen scheinen nicht nur an bindigen Sedimenten sinnvoll durchführbar zu sein. Darauf deuten zumindest die Versuchsergebnisse hin, bei denen erst nach 60 Versuchsstunden ein smektitisch-illitischer Tonstein die ersten Zersetzungsercheinungen zeigt. Versuche mit tonig gebundenen Sandsteinen wurden in vorliegender Arbeit aber nicht durchgeführt, da wegen der weit höheren Zahl von Partikelkontakten (Korn-Korn-Kontakte) mit einer so langen Versuchsdauer zu rechnen wäre, daß eine halbwegs repräsentative Zahl von Untersuchungen nicht zu bewerkstelligen gewesen wäre. Wo die Grenze zum "Festgestein" zu legen ist, kann hier nicht diskutiert werden. Jedenfalls ließen sich auch für "anerkannte" Festgesteine die Zerfallversuche so modifizieren, daß interpretierbare Ergebnisse erzielbar sein dürften. Dies könnte z.B. durch die Verwendung "aggressiverer" Lösungen geschehen, die speziell auf vermutete Bindungsarten ausgelegt werden.

Um den Bezug zu auftretenden Schadensformen tonig gebundener Sandsteine herstellen zu können, bietet sich u.a. der Einsatz von Schwefelsäure in unterschiedlichen Konzentrationen an. Es ist wahrscheinlich, daß bei einer Zerfallsuntersuchung mit einer Reihe geeigneter Lösungen Art und Anteil der jeweils wichtigsten Bindungen feststellbar sind, was derzeit aus keinem anderen bekannten Analyseverfahren als einfache Schlußfolgerung zu ziehen ist. Einschränkend muß darauf hingewiesen werden, daß als Grundvoraussetzung deutliche Unterschiede zwischen der chemischen Resistenz der detritischen Partikel (z.B. Quarz oder Feldspat) und der zementierenden Matrix (z.B. Tonminerale oder Calcit) bestehen müssen.

Unter Berücksichtigung einer Vielzahl möglicher Einschränkungen soll trotzdem kurz ein theoretisches Beispiel einer solchen Untersuchung dargestellt werden:

Es stellt sich die Aufgabe, die Verwitterungsresistenz eines tonig und schwach karbonatisch gebundenen Sandsteines zu beurteilen. Die Mineralbestimmung (RDA) ergäbe als Hauptkomponenten Quarz und Kalifeldspäte, als Nebekomponenten Calcit und mäßig kristallinen Illit, als Spuren Chlorit, Kaolinit und etwas Dolomit.

Die Auswertung der Dünnschliffe (bzw. Dünnschliffaufnahmen) zeige, daß detritische, nur mäßig kantengerundete Quarz- und Feldspatkörner mit einer mittleren Häufigkeit anscheinend direkter Kornkontakte in einer kryptokristallinen Matrix mit schwacher, nahezu einheitlicher Auslöschung schwimmen. Vereinzelt fänden sich serizitische Glimmerblättchen. Kleinste offene Porenräume träten relativ häufig auf. Verkiezelung sei nicht erkennbar. In den Dünnschliffen läßt sich nicht nur die Korngrößenverteilung abschätzen, sondern auch die Zahl der Kontaktflächen zwischen Einzelkörnern untereinander und der Matrix (Planimetrierung der Einzelkornflächen zur quantitativen Auswertung und Abmessen der von Kornkontakten gebildeten Kornumfänge). Die RFA-Analyse bestätigen die bisherigen Ergebnisse, ebenso die Gesamtionen austauschkapazität. Im Weiteren sei die Einzelkationen austauschkapazität bestimmt. Der Anteil an organischem Kohlenstoff bleibe unbedeutend. Es ist nach den bisherigen Erfahrungen zu erwarten, daß ein Zerfallversuch über sehr lange Zeit in Wasser durchgeführt, erst spät eine Zerlegung des Probenkörpers in Einzelbruchstücke bewirkt. Quellvorgänge fänden den Massenbestimmungen während des Versuches nach nicht statt. Bindungen rein über H_2O -Dipolkontakte können als nicht entscheidend eingestuft werden (vgl. Kap. 3.2). Eine genauere Eingrenzung dieser Kontaktart ließe sich durch Versuche in geeigneten Detergentien (Pril o.ä.) vornehmen.

Als nächstes würde ein Versuch in 0,2n HCL-Lösung durchgeführt. Nach den vorliegenden Ergebnissen könnten in Abhängigkeit von den bestehenden Bindungsverhältnissen zwei Fälle eintreten:

- am wahrscheinlichsten würde ein Teil des feinstkristallinen Karbonatzementes angegriffen und der Probenkörper verliert unter Zerlegung in kleinere Aggregate spürbar an Masse,
- als weitere Möglichkeit könnte eine Pufferung der Wasserstoffionen erfolgen und durch neue H^+ -Brückenbindungen zwischen den Partikeln (z.B. an Siloxangruppen) zu einer erhöhten Stabilität der Probe beitragen (vgl. Kap. 3.3).

Zu berücksichtigen ist weiter die Möglichkeit, daß die H^+ -Ionen, Kationen der Tonminerale austauschen, was zu neuen Bindungen bzw. Abstoßungseffekten in den Hydrathüllen führen könnte. Es handelt sich dabei in jedem Fall um eine Überlagerung der genannten Vorgänge. Ausschlaggebend ist jedoch, welcher Effekt jeweils überwiegt.

Bei Kaliumangebot über eine Versuchslösung könnte eine leichte Erhöhung der Stabilität erfolgen. Dies ließe sich durch eine Erhöhung der Zahl der Tonmineralkationenkontakte erklären (vgl. Kap. 3.2). Kalium lagert sich bevorzugt in den randlichen Zwischenschichtplätzen voll- und teilauflösbarer Tonminerale, bzw. an deren Oberflächen ein und tauscht dabei andere Kationen aus. Nur ein geringer Bruchteil bleibt als Ion in der Porenlösung zurück. Dies wird auch von den Versuchsergebnissen bestätigt, wo der Anteil primär austauschbaren Kaliums parallel zur sinkenden Stabilität abnimmt, obwohl der Gesamtkaliumgehalt der Probe gleich bleibt oder steigt (vgl. Anlage 9). Ein Einfluß des Kaliums über das Freisetzen "bindungsaktiver Kationen in die Hydrathülle" wie dem Na^+ -Ion wäre also nicht anzunehmen, da dieses in der vorliegenden mineralischen Zusammensetzung nicht in ausreichender Menge vorliegt.

Bei Zufuhr von Na^+ -Ionen über die Versuchslösung könnte eine leichte Stabilisierung des Probenkörpers erfolgen. Es tritt hierbei eine Erhöhung der Kationenkonzentration in der äusseren "HELMHOLTZ-" und der "GOUY-CHAPMAN-Lage" ein (s. Kap. 1.3.6.1 und 1.3.6.2), und damit eine Steigerung des Anteils der Hydrathüllenkontakte an der Gesamtbindungsstärke.

Da bei Sandsteinen der Anteil offener Porenräume höher liegt als bei pelitischen Sedimenten, besteht die Möglichkeit einer erhöhten Dispergierbarkeit des Probenkörpers. Bei einer Steigerung der Elektrolytkonzentration kann eine verstärkte Abstoßung der diffusen Doppellagen der unterschiedlichen Partikel eintreten, wenn die Annäherung der Lagen etwa 150 nm nicht überschreitet und damit keine gemeinsame Wasserhülle geschaffen werden kann (GRÜNDER 1978). Eine bedeutende Änderung der Ionenkonzentration in den Hydrathüllen durch Kationenaustausch an den Tonmineraloberflächen ist wenig wahrscheinlich, da das Natrium größten-

teils als Ion in der Porenlösung verbleibt.

Als einfache mögliche Auswertung könnten die festgestellten "Hauptbindungsarten", geordnet nach dem Massenersatz, der bei der Versuchsdurchführung stattfindet (der Zerfallstabilität), aufgelistet werden:

- Partikel- oder Korn-Korn-Kontakte (Qz-Fsp, Qz-Qz, Fsp-Fsp), d.h. die chemisch und physikalisch stabilsten Kontakte, die Verwitterungsreaktionen gegenüber die größte Resistenz besitzen,
- Karbonatzementbindung (als Bindungsart gesondert ausgeschieden, wenn in den REM-Untersuchungen ein Teil des Karbonates, das in anderen Analysen bestimmt wurde, nicht als detritischer Partikel erkennbar ist, sondern als "Menisken- oder Zwischenlagenzement" in der kryptokristallinen Matrix vorliegt), d.h. eine Kontaktart, die auf bestimmte chemische Verwitterungsvorgänge (Zufuhr saurer Lösungen) besonders empfindlich reagiert,
- "Hydrathüllenkontakte" (umfassen sowohl die durch die Elektrolytkonzentration in den mineralnahen Wasserhüllen z.B. der HELMHOLTZ-Lage bedingte Bindungsstärke, als auch die auf dem Dipolcharakter des Wassermoleküls beruhenden Bindungen), d.h. Bindungen, die stark von der Einwirkung von Elektrolyten (z.B. im Regenwasser gelöst) und den Änderungen im Wassergehalt insgesamt abhängen,
- "Tonmineral-Kationenbindungen" (werden geprägt von Art und Häufigkeit der an den Tonmineraloberflächen für eine Verbindung zur Verfügung stehenden Kationen wie Kalium-, Calcium- oder Magnesiumionen). Diese Bindungsart reagiert wegen der Fähigkeit zum Kationenaustausch mit dem Porenwasser ähnlich sensibel auf Veränderungen im Elektrolytgehalt während ablaufenden Verwitterungsvorgängen wie die "Hydrathüllenkontakte".

Für eine größere Anzahl von Sandsteinproben ließen sich einzelne "Bindungsträger" nach Art und anteiliger Wichtung durch Zerfallversuche bestimmen und dann die Summe der Bindungsstärken je Probe mit der Zerfallstabilität korrelieren.

In Art einer "Sensitivitätsanalyse" besteht bei ausreichender Probenzahl unter der Voraussetzung linearer Korrelation zwischen Bindungsstärkensumme und Zerfallstabilität die Möglichkeit der Annäherung an eine Quantifizierung des Anteils einzelner Bindungsarten an der Gesamtbindungsstärke im untersuchten Gestein.

Wie eingangs dieses Kapitels dargestellt wurde, könnten daraufhin bestimmte Bindungsträger ihrer Bedeutung nach gezielt gestützt werden.

Für das gewählte Beispiel könnte dies in groben Zügen bedeuten, daß wegen des geringen Einflusses der Hydrathüllenkontakte Änderungen im Wassergehalt des Gesteins und Veränderungen durch Elektrolytzufuhr nur von untergeordneter Bedeutung sind. Zufuhr oder Austausch bestimmter Ionen in der Hydrathülle beeinflussen den Gesteinserhalt nur geringfügig.

Von größerer Bedeutung ist die Anfälligkeit der Karbonatzementkomponente auf die Zufuhr saurer Lösungen, was an der Oberfläche des Gesteins des Gesteins z.B. unter Einwirkung von Schwefelsäure zur Ausfällung von Gips führen könnte. Eine Abschirmung gegen diese Art von Verwitterungsreaktionen wäre vorrangig vorzunehmen. Bei einem zu berücksichtigenden Einfluß der Tonmineralisationenkontakte sind Überlegungen zur Stabilisierung dieser Bindungsart angebracht. Dies könnte nach den vorliegenden Untersuchungsergebnissen z.B. durch die Zufuhr und Eintauch von Kaliumionen (eine "Kaliumfixierung") in die Zwischenschichttränder und die Oberfläche der Illitkomponente geschehen. Unter Umständen bietet sich auch an, dieses Verfahren vor einer Zementierung über Kieselsäureesterverfestigung einzusetzen.

6.2 Bodenmelioration

Entscheidend für die Erfolge bei bodenkundlichen Meliorationen sind positive Veränderungen von Bindungskräften und Ionenaustauschvorgängen. Prinzipiell gelten die gleichen chemisch-physikalischen Grundlagen wie für die Zerfallstabilität. Ausschlaggebend sind die chemischen Gegebenheiten und Vorgänge im Sub-

strat. Speziell bodenmechanische Kenngrößen wie die Lockerungserhaltung lassen sich davon ableiten.

Die Gefügestabilität von Böden hängt wesentlich von Art und Gehalt an austauschbaren Kationen ab. Der starke Zusammenhang zwischen Zerfallstabilität und Kationenaustauschkapazität (KAK) konnte in vorliegender Arbeit nachgewiesen werden. Gleiches gilt für frühere Untersuchungen der Lockerungserhaltung (s. unten). Die beiden "Festigkeitsarten" unterscheiden sich u.a. dadurch, daß eine Stabilisierung des Aggregatgefüges im Boden durch Verkiezelung nicht und durch Karbonatzementierung nur geringfügig anzunehmen ist, möglicherweise zu einem kleinen Teil und pH-abhängig aber durch Al- und Fe-Oxide.

Ausgangspunkt der Überlegungen sind natürlich immer die am häufigsten vorkommenden smektitisch-illitischen und kaolinitisch-illitischen "Durchschnitts-Tonböden", ohne z.B. die Dominanz von Na-Smektiten oder von "Fire-clay-Mineralen" wie im Feuerletten in der Umgebung von Bayreuth.

Es seien nur kurz einige speziell ausgewählte Grundlagen zur Beurteilung der Gefügestabilität eines Bodens genannt.

Böden mit hoher Natriumsättigung liegen z.B. nur in Anwesenheit hoher Gehalte leicht löslicher Salze geflockt vor. Bei einer Auswaschung der Salze zerfallen die Aggregate und die Sekundärporen verschwinden (SCHEFFER&SCHACHTSCHABEL 1976). Nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit interpretiert, bedeutet dies, daß den vom austauschbaren Natriumgehalt abhängigen Bindungen in den mineralnahen Hydrathüllen große Bedeutung zukommt. Es handelt sich dabei nur zu einem geringen Teil um intramineralische Vorgänge, was durch jahreszeitliche Abhängigkeiten im Wasserhaushalt bestätigt wird (s. unten). Es besteht eine optimale Natriumkonzentration mit der jeweils stärksten Bindungskraft, welche sich bei Abnahme (z.B. durch Auswaschung) oder bei Zunahme (Abstoßung durch überhöhte Elektrolytkonzentration) verringert. Bei einer eventuellen Zufuhr von Wasserstoffionen, z.B. über Huminsäuren, werden Natriumionen von ihren Plätzen verdrängt. Es bilden sich stabile Wasserstoffbrückenbindungen aus (s. Kap. 2.3). Die Konzentration an Natriumionen im Porenwasser wird dadurch vergrößert, was bis zur Destabilisierung durch Abstoßung gehen kann. Generell stellt sich immer ein labiles Gleichgewicht ein.

Für hoch calciumgesättigte Böden ist der zur Erhaltung des geflockten Zustands nötige Salzgehalt weit niedriger als für natriumgesättigte. Wesentlich ist dabei die Konzentration $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ in der Porenlösung. Von SCHEFFER&SCHACHTSCHABEL (1976) werden Calciumbrücken zwischen Bodenkolloiden als Ursache für hohe Aggregatstabilitäten angenommen. Nach den eigenen Untersuchungen könnte als Erklärung dafür angegeben werden, daß Calciumionen zu einem beträchtlichen Teil an den Tonmineralen ausgetauscht bzw. festgelegt werden, so daß die Tendenz von schwächeren Hydrathüllenkontakten zu stabileren Tonmineralbindungen weist.

Für die Bodenkunde von großem Interesse sind die Möglichkeiten der Fixierung des Kaliums in einer nicht leicht austauschbaren Form. Dies betrifft vor allem Illite, Vermiculite und Smektit. Dabei sind ursprüngliche Ionenbelegung und der Grad der Fehlordnung dieser Minerale zu berücksichtigen.

Für die Auswertung der Zerfallversuche wurde der Gehalt an austauschbaren Kaliumionen als Indikator für die Menge an Tonmineralkationenkontakten verwendet. Als Begründung kann u.a. angenommen werden, daß im Durchschnitt nur etwa 2 M.% des Gesamtkaliumgehaltes gelöst im Porenwasser vorliegen.

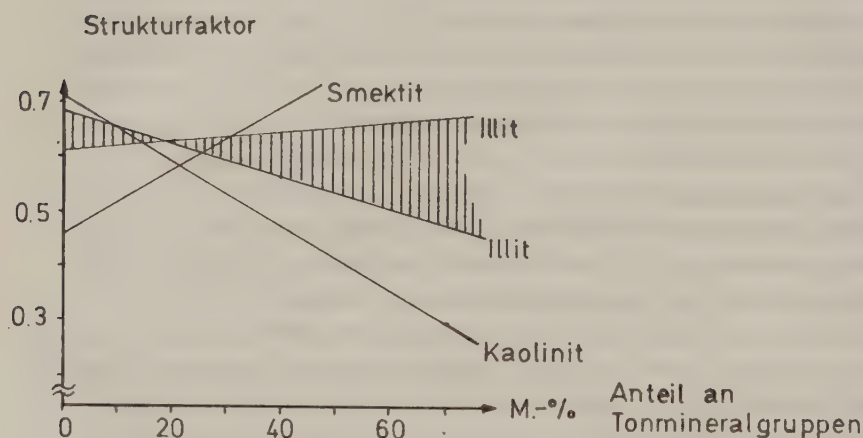
Während in den untersuchten Tonsteinen die Tonmineralkationenkontakte dominieren, wird die Gefügestabilität bindiger Böden möglicherweise über Hydrathüllenkontakte gesteuert. Darauf deutet jedenfalls hin, daß bei hohen Ionenkonzentrationen und niedrigem Wassergehalt im Spätsommer und Herbst die Stabilität relativ hoch ist, im Frühjahr bei Übernässung und Zufuhr elektrolytarmer Wasser niedrig.

Untersuchungen über unterschiedliche Dispergierbarkeit von Tonen und Tonböden bildeten einen der Ausgangspunkte zur Durchführung der Zerfallversuche. In der Bodenkunde gewinnt ein "Strukturfaktor" genannter Parameter zur Beschreibung der direkten Differenz zwischen Dispergierungen als Maßstab der Aggregatstabilität immer mehr an Bedeutung.

Der "Strukturfaktor oder Gefügefaktor nach VAGELER&ALTEN" bezeichnet den Quotienten der Tonfraktion ($<0,002\text{mm}$) in Natrium-pyrophosphat dispergiert gewonnen, minus der Tonfraktion in

destilliertem Wasser gewonnen, und der Tonfraktion in Natrium-pyrophosphat gewonnen. Er ist als Maßstab für die Zerfallsneigung der Mikroaggregate zu werten. Ein hoher Strukturfaktor bedeutet geringe Zerfallsneigung.

Nach mehrjährigen Untersuchungen von Dr.H.BORCHERT (Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau, München) und dem Verfasser wurde u.a. festgestellt, daß zwischen dem Strukturfaktor und der Kationenaustauschkapazität bzw. der mineralischen Zusammensetzung eine enge Korrelation besteht, was folgende Graphik verdeutlicht.



Die Zerfallsuntersuchungen in ausgewählten Lösungen böten die Möglichkeit, durch Vergleich von "Zerfallstypen" und Struktur-faktoren der Böden der Quantifizierung von Bodeneigenschaften, die die Strukturstabilität bestimmen, ein gutes Stück näher zu kommen. In der praktischen Anwendung hätte dies z.B. Bedeutung bei der Bewertung der Lockerungserhaltung in Böden.

6.3 Aufbereitung keramischer Rohstoffe

Einer der wichtigsten Aufbereitungsprozesse in der keramischen Industrie ist das Schlickergießen. Hierbei ist der Feststoffgehalt der polydispersen Rohstoffe mit Hilfe eines oder mehrerer Verflüssiger so hoch zu halten, daß die Viskosität der Suspension gerade noch niedrig genug ist, um in eine Gießform zu fließen. Es handelt sich um ein sehr komplexes System physikalischer und kolloidchemischer Eigenschaften, das im einzelnen hier nicht darzustellen ist.

Die Plastifizierung von Ton- bzw. Kaolinschlickern wird üblicherweise u.a. durch den Einsatz konzentrierter Sodalösung (Natriumkarbonatlösung) und verschiedener Natriumsilikate erreicht. Als Folge des Austausches von Calciumionen gegen Natriumionen sinken die Bindungskräfte zwischen den Phyllosilikaten und die Wasseraufnahmekapazität steigt.

Bevor auf einen Vergleich des genannten Beispiels mit den Ergebnissen der Zerfallversuche eingegangen wird sollen die weiterführenden Untersuchungen von MCCAULEY & PHELPS (1981) zur näheren Erläuterung kurz angesprochen werden. In einem Artikel über die Rolle des Wassers beim Schlickergießen wird gezeigt, wie weit auf Grund neuester Untersuchungen in den komplizierten Bereich der Kolloidchemie eingedrungen werden muß: "Lyophobe Substanzen wie die meisten keramischen Rohstoffe dispergieren nicht spontan in Flüssigkeiten, sondern bedürfen mechanischer und/oder chemischer Hilfe, um ein Sol zu bilden. In Gegenwart von Elektrolyten (z.B. NaCl oder H_2SO_4) koagulieren lyophobe Kolloide sofort. Die Koagulation lyophober Suspensionen wird durch die Ausbildung einer diffusen Doppelschicht elektrischer Ladungen um die Partikel und die Neutralisation saurer Gruppen adsorbierter organischer Verbindungen bzw. beidem reduziert oder verhindert. Es sind Verflüssiger wie Natriumkarbonat oder Natriumsilikate nötig, um stabile, nicht flockende Schlicker zu bilden. Calcium-, Magnesium-, Sulfat- und Chloridionen tendieren zur Verhinderung der Verflüssigung oder lösen sogar eine Flockung aus. Die Anwesenheit geringer Anteile bestimmter

organischer Stoffe verbessert bei Gegenwart flockungsfördernder Ionen die verflüssigende Wirkung z.B. des Natriumkarbonates. Ein Überfluß der organischen Stoffe erhöht die Viskosität des Tonschlickers allerdings."

Angesprochen wurde auch die starke pH-Abhängigkeit dieses sensiblen rheologischen Systems, sowie der Temperatureinfluß.

Die hier entwickelte Methode der Zerfallversuche bietet nun zwei verschiedene Möglichkeiten einer relativ einfachen und damit kostengünstigen Beurteilung des Schlickerverhaltens an. Zum ersten lassen sich Zerfallversuche an den unterschiedlichsten Peliten und allen geeigneten Lösungen unter direktem Vergleich des Probenverhaltens durchführen.

Die Dispergierbarkeit, die Aggregatstabilisierung als Ausdruck der sich vielfältig überlagernden physikochemischen Eigenschaften der Partikel und Lösungsbestandteile sind einfach gravimetrisch zu bestimmen, ohne daß in sehr aufwendigen Analysenverfahren in jedem Falle die genauen Ursachen im einzelnen festgestellt werden müssen. Als Beispiel sei hier auf den starken Einfluß der organischen Substanzen auf die kohäsive Festigkeit hingewiesen, wobei die Bestimmung ihres Auftretens als Huminsäure, als Huminstoffkomplex oder Tonmineralhuminstoffkomplex meist technisch nicht durchführbar ist.

Zum zweiten besteht über Zerfallversuche die Möglichkeit, die Einflüsse bestimmter Ionen oder Mischungen daraus in Lösung zu prüfen.

Als Beispiel sei angeführt, daß alle kaolinitisch-illitischen Tonsteine durch die Zufuhr von Natriumionen (aus Natriumchlorid- oder Natriumpyrophosphatlösung) eine Stabilisierung erfuhren. Obwohl die Tonsteinproben nach grundlegender Analytik sehr ähnlich erscheinen, zeigten sich in der Intensität der Stabilisierung große Unterschiede. In der zitierten Arbeit über den Einfluß des Natriumkarbonates auf die Schlickerviskosität wird von intramineralischen Austauschvorgängen ausgegangen. Nach der Interpretation der eigenen Untersuchungen handelt es sich speziell bei der Zufuhr von Natriumionen aber weniger um o.g. Austausch als vielmehr um Konzentrationsänderungen im Porenwasser der mineralnahen Hydrathülle. Der von

den Kationenaustauschvorgängen beeinflusste Konzentrationsgradient an Elektrolyten vom freien Porenwasser über die HELM-HOLTZ- und diffusen Doppellagen bis zur Tonmineraloberfläche ist bestimmend für die Stärke der Hydrathüllenkontakte als einer der wichtigsten Bindungsarten. Dies ermöglicht neue Interpretationen der Schlickerversuche.

Der Einsatz der vorgeschlagenen Untersuchungsmethode für keramische Zwecke läßt sich noch erweitern. Es bieten sich Ansatzpunkte, daß durch Zerfallversuche feststellbar ist, welche Zusätze zum Plastifizierungswasser am ehesten und in welchem Ausmaß die Zerkleinerung und den Aufschluß von Tonsteinen im Kollergang und den weiteren Zerfall in Maukhallen fördern. Hier liegen bedeutende Möglichkeiten der Qualitätsverbesserung von Ziegelprodukten. Sie bedürften dringend weiterer Untersuchungen.

6.4 Ingenieurgeologie

Besonders in den letzten Jahren wird in der Ingenieurgeologie eine Tendenz zu Arbeiten erkennbar, die sich mit dem Zusammenhang von Bindungsstrukturen in tonigen Sedimenten und boden- bzw. felsmechanischen Eigenschaften befassen.

Als Beispiel sei hier die Arbeit von ANGUELOV, ANGUELOVA & LAKOV (1983) angeführt, die sich mit Strukturänderungen in Scherzonen und Gleitflächen von Tonen mit unterschiedlichen Typen von strukturellen Bindungen auseinandersetzt. Sie geht von folgenden 4 Probenotypen aus:

	KG (M.%)	w_n (M.%)	Bindungsart
1. karbonatischer (ca. 20% CaCO_3), illitischer Ton (feinkristalliner Karbonat- zement)	27,0	15,0	Phasenkontakt
2. illitischer Ton	35,0	16,4	Atom-(Punkt-)kontakt

	KG (M.%)	w_n (M.%)	Bindungsart
3. montmorillonitischer, illitischer Ton	45,4	50,9	enger Koagulationskontakt
4. montmorillonitischer, illitischer Schluff	18,3	57,6	weiter Koagulationskontakt

KG = Tonanteil <2 μ w_n = natürlicher Wassergehalt

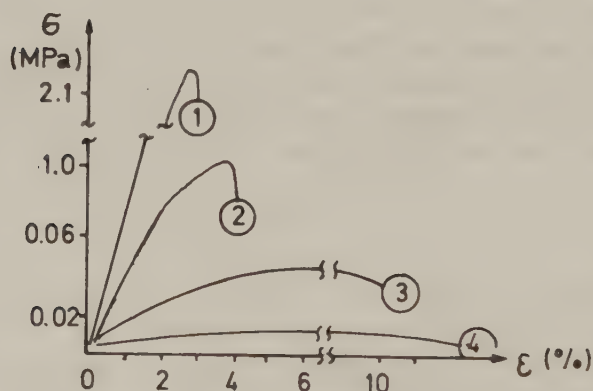


Abb. 61 Ergebnisse der einaxialen Scherversuche
(nach ANGUELOV et al. 1983)

Die angegebene Reihenfolge der Stabilität der Hauptbindungsarten konnte auch in vorliegender Arbeit bestätigt werden. Überraschend ist jedoch, wie deutlich die Unterschiede in den Scherversuchen darzustellen sind, obwohl das komplexe Zusammenwirken der verschiedensten Bindungsarten dort nicht ausführlich erläutert wird.

Eine Interpretation nach den eigenen Versuchsergebnissen ist mit der Einschränkung möglich, daß nur sehr wenige Grunddaten über das Probenmaterial bekannt sind.

Der karbonatisch-illitische Ton vom "Typ 1" erhält nach Meinung der Autoren seine hohe Scherfestigkeit durch die Dominanz sogenannter Phasenkontakte. Interpretiert nach den eigenen Ergeb-

nissen dürfte der Unterschied zu den anderen drei Proben in den Auswirkungen der Karbonatzementphase zu suchen sein. Der illitische Ton vom "Typ 2" wird in seinem Scherverhalten von "Atom-(Punkt-)Kontakten" bestimmt. In diesem Beispiel tritt vermutlich der Tonmineralkationenkontakt als ausschlaggebende Bindungsart auf. Darunter lassen sich sowohl direkte Tonmineraloberflächen- und -kantenverwachsungen verstehen, als auch Kontakte zwischen Tonmineralblättern über Kationen als Brücken.

Die "engen Koagulationskontakte" des montmorillonitisch-illitischen Tones vom "Typ 3" deuten auf einen starken Einfluß der Hydrathüllenkontakte hin.

Die geringste Scherfestigkeit weist ein montmorillonitisch-illitischer Schluff ("Typ 4") auf, was auf "weite Koagulationskontakte" zurückgeführt wird. Unter Berücksichtigung der stark unterschiedlichen Anteile der Tonfraktion dürfte im Falle des Probenotyps 4 eine weit geringere Zahl von "aktiven" Ionen an den Tonmineraloberflächen für Bindungsübergänge zur mineralnahen Hydrathülle zur Verfügung stehen. Die Bestimmung der Gesamtkationenaustauschkapazität oder der spezifischen Oberfläche wäre hier für eine Abgrenzung angebracht.

In einer sehr ausführlichen Abhandlung widmet sich VEDER (1979) der speziellen Problematik von Rutschungssanierungen in Österreich. Unter Berücksichtigung zahlreicher Fallstudien und Beispiele wird besonders auf Tone als Baugrund eingegangen. Ein Vergleich der eigenen Ergebnisse mit den Kapiteln, die sich mit dem Einfluß von Ionenaustauschvorgängen auf Gesteinsfestigkeiten und Sanierungsmaßnahmen befassen, bietet sich hier an.

In Kapitel 3.4.4 führt VEDER aus: "Ein Austausch von mehrwertigen Ionen (besonders Kalziumionen) gegen einwertige (Natrium-, Ammonium-, Kaliumionen) erhöht die Wasseraufnahmekapazität und vermindert die Festigkeit von Tonmineralen. Dieser Festigkeitsverlust kann gegen einen vorhandenen Konsolidierungsdruck vor sich gehen, auch wenn das Porenwasser drucklos ist oder nur unter geringem Druck steht; daher ist das Eindringen von Salzlösungen und Abwässern in bindige Böden be-

sonders gefährlich. Dazu kommt, daß Salzlösungen mit höherer Leitfähigkeit die Durchlässigkeit des Bodens erhöhen, so daß sie weit schneller eindringen als reines Wasser. Diese Erscheinung hängt damit zusammen, daß bei höherer Leitfähigkeit die Dicke der elektrolytischen Doppelschicht an der Innenwand der Bodenkapillaren abnimmt und dadurch die für eine unbehinderte Strömung zur Verfügung stehende freie Querschnittsfläche ansteigt."

In Kapitel 7.2.2.3 führt VEDER einen Versuch an, in dem durch den Austausch von Natrium durch Calcium an Na-Smektiten eine Verfestigung und Volumenabnahme erreicht wird.

Diese Resultate konnten in vorliegender Arbeit generell bestätigt werden. Das gilt insbesondere für einen Teil der Ergebnisse der Zerfallversuche in wässrigen Lösungen (vgl. Kap. 2.3). In letzter Konsequenz konnte jedoch auch VEDER nicht auf alle Vorgänge in einem so komplexen System eingehen.

Würden z.B. obengenannte Versuche in situ durchgeführt, könnte nach eigenen Ergebnissen bis zu einer Grenzkonzentration, ab der Abstoßung eintritt, der aus den Smektiten freigesetzte Natriumanteil in der Hydrathülle auch stabilisierend auf den Gesamtgesteinskörper wirken und somit obengenannten Effekt ganz oder teilweise wieder aufheben.

Phänomene wie die Stabilisierung einer karbonatreichen Tonsteinprobe durch HCl-Zugabe u.a. durch den Aufbau neuer Wasserstoffbrückenbindungen zeigen, daß jeder Parameter, der in Beziehung mit der Ausbildung der Kohäsionskräfte steht, genau zu untersuchen und zu interpretieren ist. Je nach Ionenbelegung oder Kristallinitätsgrad bzw. Fehlordnung der Minerale verhält sich z.B. ein nach oberflächlicher Analytik "normaler" smektitisch-illitischer Tonstein seinem Zerfallverhalten nach sehr unterschiedlich.

7. Literaturverzeichnis

- ALAILY, F.(1981): Quantifizierung von Tonmineralen auf der Grundlage der Röntgenbeugung und chemischer Analyse. - Mitt.dt.bodenkd.Ges.,39:9-18; Berlin.
- ALTENMÜLLER, H.-J.(1964): Mikroskopische Merkmale der Bodenstabilisierung mit Kalkhydrat. - Mitt. dt. bodenkdl.Ges.,15:57-63;Hohenheim.
- ANGUELOV, K. et al.(1983): Structural changes in shear zones and slide planes of clays with different types of structural bonds. - Bull.Int.Assoc. Eng.Geol.,28:273-278;Paris.
- BABCZINSKI, L.(1982): Das Mineraldreieck Illit-Kaolinit-Quarz. Keramische Eigenschaften und Phasenumwandlungen bis 1200°C. - Diss.Tech.Univ.Clausthal-Zellerfeld;Clausthal-Zellerfeld.
- BACKHAUS, E.(1981): Der marin-brackische Einfluß im oberen Röt Süddeutschlands. - Z.dt.geol.Ges.,132:361-382;Hannover.
- BENDER, W. & HÄNDLE, F.(1982): Handbuch für die Ziegelindustrie. - Wiesbaden/Berlin (Bauverlag GmH).
- BISCAYE, P.E.(1964): Distinction between kaolinite and chlorite in recent sediments by X-ray-diffraction. Amer.Mineral.,49:1281-1289;New York.
- ,- (1965): Mineralogy and sedimentation of recent deepsea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. - Geol.Soc.Amer.Bull., 76:803-832;Connecticut (Yale Univ.).
- BJERRUM, L.(1968): Kriechen von Böschungen in vorbelasteten Tonen. - Schweiz.Bauztg.-86.Jahrg.,31:545-547;Zürich.
- ,- (1973): Problems of soil mechanics and construction on soft clays and structurally unstable soils. - Proc.8.Int.Conf.Soil Mech. and Found.Eng.:111-190;Moskau.

- BLANK, P. & STARKE, R.(1973): Tonminerale und organische Substanz. - Z.Geol.Wiss.,1:55-63;Berlin (DDR).
- BLUME, H.P.(1963): Die Deutung der Tiefenfunktion des Tonmineralbestandes der Böden. - Beitr. Mineral. und Petrogr.,9:13-27;Berlin.
- BLUME, H.P. & SCHWERTMANN, U.(1969): Genetic evaluation of profile-distribution of aluminium, iron and mangan oxides. - Soil Sci.Soc.Amer.Proc.,33: 438-444;New York.
- BOWERS, T.S. & HELGESON, H.C.(1983): Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of non ideal mixing in the system H_2O-CO_2-NaCl . - Amer.Mineral.,68:1059-1075;Washington.
- BOWLES, J.E.(1984): Physical and geotechnical properties of soils. - 571S.;New York (McGraw-Hill Book Comp.).
- BRADLEY, W.F.(1964): X-ray diffraction analysis of soil clays and structures of clay minerals. Soil clay Min., a Symp. - Chapell Hill Univ.(N.Carolina Press):113-124;Carolina.
- BRAUCKMANN, F.J.(1984): Hochdiagenese im Muschelkalk der Massive von Bramsche und Vlotho. - Bochumer Geol.und Geotechn.Arbeiten,14;195S.;Bochum.
- BREKKE, T.L. & SELMER-OLSEN, R.(1965): Stability problems in underground constructions caused by montmorillonite carrying joints and faults. - Eng. Geol.,1:3-19;London.
- BRINCH HANSEN, J. & LUNDGREN, H.(1960): Hauptprobleme der Bodenmechanik. - 282 S.,150 Abb.;Berlin/Göttingen/Heidelberg (Springer Verlag).
- BRINDLEY, G.W.(1955): Clays and clay technology. - California Division of Mines,Bull.,169 S.;San Francisco.
- ,- (1961): Quantitative analysis of clay mixture. - In: G.Brown Ed. The X-ray identification and crystal structures of clay minerals.:489-516; Oxford.
- ,- (1967): Clay mineral nomenclature. - Clays and Clay Minerals,15:437-440;Oxford.

- BROCKAMP, O.(1979): Diagenetische Veränderung von Montmorilloniten in Alb-Sedimenten Nordwestdeutschlands. - Fortschr.Geol.Rheinld.u.Westf.,27:121-136; Krefeld.
- BROWN, G. & BRINDLEY, W.G.(1961): The X-ray identification and crystal structure of clay minerals. - Miner. Soc.:544 S.;London.
- BRUNHOF, W.(1983): Geomechanische Eigenschaften halbfester Tonsteine der oberen Röt-Folge in der westlichen Kuppenrhön. - Diss.Christian-Albrecht-Univ. Kiel:204 S.;Kiel.
- BRUNSDEN, D. & PRIOR, D.(1984): Slope instability. - New York (J.Wiley and Sons Ed.).
- BÜHMANN, D.(1974): Die Tonmineralzusammensetzung in den Sedimenten der Niederhessischen Senke als Indikator festländischer Verwitterung und brakisch-mariner Tonmineralneubildung. - Diss. Univ. Göttingen:81 S.;Göttingen.
- CEPEK, P. & KEMPER, E.(1981):Der Blättertonstein des nordwestdeutschen Barreme und die Bedeutung des Nanoplanktons für die fein laminierten, anoxisch entstandenen Gesteine. - Geol.Jb.,A 58:3-13;Hannover.
- CHANDLER, R.(1969): The effect of weathering on the shear strength properties of Keuper marl. - Geotechnique,19/3:321-334;London.
- ,- (1972): Lias clay: weathering processes and their effect on shear strength. - Geotechnique, 22/3:403-431;London.
- COLEMAN, N.T.(1962): Decomposition of clay and the fate of aluminium. - Econ.Geol.,57:1207.
- CORRENS, C.W. (1960): Einführung in die Mineralogie. - 2.Auf1., 458 S.;Berlin (Springer Verlag).
- CROWLEY, M.S. & RUSTUM, R.(1964): Crystalline solubility in the muscovite and phlogopite groups. - Amer. Mineral.,49:348-356;Pennsylvania.

- DAVIS, J.C.(1973): Statistics and data analysis in geology. - 550 S.;New York (J.Wiley and Sons Inc.).
- DIETRICH, P.G.(1981): Die Porenwässer rezenter und subrezenten Sedimente. - Freiburger Forschungshefte, C 358:148 S.;Leipzig (VEB dt. Verl.für Grundstoffindustrie).
- DIN 4021 Blatt 1 (1971): Baugrund. Erkundung durch Schürfe und Bohrungen sowie Entnahme von Proben. Aufschlüsse im Boden. - Frankfurt a.M.
- DIN 4022 Blatt 1 (1969): Baugrund und Grundwasser. Benennen und Beschreiben von Bodenarten und Fels. Schichtenverzeichnis für Untersuchungen und Bohrungen ohne durchgehende Gewinnung von gekernten Proben. - Frankfurt a.M.
- DIN 18123 (1971): Baugrund. Untersuchung von Bodenproben, Korngrößenverteilung. - Frankfurt a.M.
- DOUBINGER, J. & BÜHMANN, D.(1980): Röt bei Borken und bei Schlüchtern (Hessen, Deutschland). Palynologie und Tonmineralogie. - Z.dt.geol.Ges., 132:421-449;Hannover.
- DÜMLER, H. & SCHRÖDER, D.(1965): Zur qualitativen und quantitativen röntgenographischen Bestimmung von Dreischicht-Tonmineralen in Böden. - Z. Pflanzenernähr.,Düng.,Bodenkde.,109:35-47; Weinheim.
- ECKHARDT, F.J.(1963): Über den Einfluß der Temperatur auf den kristallographischen Ordnungsgrad von Kaolinit. - Proc.Int.Clay Conf.,2:137-145;Jerusalem.
- ,- (1966): Abhängigkeit der Fehlordnung von Tonmineralen von der Temperatur während Transport und Sedimentation. - Proc.Int.Clay Conf., 2:43-50;Jerusalem.
- EINSELE, G.(1983): Mechanismus und Tiefgang der Verwitterung bei mesozoischen Ton- und Mergelsteinen. - Z.dt.geol.Ges.,134:289-315;Hannover.
- EINSELE, G. & WALLRAUCH, E.(1964): Verwitterungsgrade bei mesozoischen Schiefer-tonsteinen und ihr Einfluß

bei Standsicherheitsproblemen. - Vortr. d. Baugrundtag.:59-89, dt.Ges.f.Erd-und Grundbau e.V.;Essen,Berlin.

ENGELHARDT, W. von (1955): Möglichkeiten der quantitativen Röntgenanalyse von Mineralgemischen. - Geol.Rdsch.,43:568-572;Hannover.

ENGELHARDT, W. von & FÜCHTBAUER, H. & GOLDSCHMIDT, H.(1955): Einige Ergebnisse der quantitativen Röntgenanalyse feinkörniger Sedimente. - Geol.Rdsch.,43:572-576;Hannover.

ENGELHARDT, W. von (1962): Neuere Ergebnisse der Tonmineralforschung. - Geol.Rdsch.,52:457-477;Hannover.

ESLAM-KISH, T.(1981): Tonorganische Komplexe in natürlichen Systemen. - Diss.Tech.Univ.Clausthal-Zellerfeld:241 S.;Clausthal-Zellerfeld.

FELIX-HENNINGSEN, P. & KOHL, A.(1983): Zur Quantifizierung der Auswaschung von Calciumionen aus holozänen Böden. - Z.f.Kulturtechn. und Flurberein.,24: 288-297;Berlin (Parey Verlag).

FIEDLER, G.(1966): Quantitative röntgenographische Phasenanalyse von Mineralen (Quarz, Kaolinit, Montmorillonit). - Z.f.angew.Geol.,12/3:130-135; Berlin.

FOSTER, R.(1971): Optical and electron microscopic investigation of shear induced structures in lightly consolidated (soft) and heavily consolidated (hard) kaolinite. - Clays and Clay Minerals, 19/1:31-47;London.

FÜCHTBAUER, H. & MÜLLER, G.(1977): Sediment-Petrologie Teil II, Sedimente und Sedimentgesteine. - 782 S.; Stuttgart (Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung).

GARRELS, R.M. (1984): Montmorillonite/Illite stability diagrams. - Clay and Clay Minerals,32/3:161-166;Oxford.

GARRELS, R.M. & CHRIST, C.L. (1965): Solutions, minerals and equilibria. - 450 S.;New York (Harper and Row Ed.).

- GJEMS, O.(1967): Studies on clay minerals and clay mineral formation in soil profiles in Scandinavia. - Det Norske Skogforsøksvesen:303-408;Vollbekk,Norwegen.
- GRIMM, R.E.(1968): Clay mineralogy. - 596 S.;London (McGraw-Hill Ed.).
- GRIMM, W.D.(1984): Zur Verwitterung von Naturwerksteinen insbesondere bayerischer Provenienz. - Geologica Bavarica,86:507-550;München.
- GRONEMEIER, K. & BRUNHOF, W. & MATTHIES, G.(1981): Zur Mechanik halbfester Gesteine in Abhängigkeit von Geochemie und Mikrogefüge. - Ber.3.Nat.Tag. Ing.Geol.:45-53;Ansbach.
- GRÜNDER, J.(1978): Struktureller Aufbau und geomechanische Eigenschaften eines stark überkonsolidierten Tones - am Beispiel des Feuerletten. - Veröff. des Grundbauinstitutes der Landesgewerbeanstalt Bayern,31:100 S.;Nürnberg.
- ,- (1980): Über Volumenänderungsvorgänge in überkonsolidierten, diagenetisch verfestigten Tonen und ihre Bedeutung für die Baupraxis. - Geotechnik, Jahrg.3,Heft 2:60-66;Essen.
- HARDER, H.(1967): Über das Kalium-Natrium-Verhältnis in Gewässern und die Tonmineralbildung. - Naturwissenschaften,48:613;Berlin.
- HELING, D.(1970): Micro-fabrics of shales and their rearrangement by compaction. - Sedimentology,15:247-260;Amsterdam (Elsevier Pub.).
- HENKEL, D.J.(1956): The effect of overconsolidation on the behaviour of clays during shear. - Geotechnique,6:139-150;London.
- HEYDEMANN, A.(1966): Über die chemische Verwitterung von Tonmineralen. - Geochimica et Cosmochimica Acta,30:995-1035;Nordirland (Pergamon Press).
- HIRSCHWALD, J.(1908): Die Prüfung der natürlichen Bausteine auf ihre Wetterbeständigkeit. - 435 S.,191 Abb.; Berlin (Verlag Wilhelm Ernst & Sohn).

- JACKSON, M.L. et al.(1954): Some analysis of soil montmorin, vermiculite, mica, chlorite and interstratified layer silicates. - Clays and Clay Min. Nat.Acad.Sci.Nat.Res.Council Pub.,327:218-240;Washington D.C.
- JACKSON, M.L.(1963): Interlayering of expansible layer silicates in soils by chemical weathering. - Clays and Clay Min.,11.Congr.:26-46;Oxford.
- ,- (1964): Soil clay mineralogical analysis. - Soil and Clay Min.,Proc.Symp.:245-294;Durham,N.C.
- JANDER, G. & BLASIUS, E.(1976): Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. - 541 S.; Stuttgart (S.Hirzel-Verlag).
- JASMUND, K.(1955): Die silikatischen Tonminerale. - 190 S.; Weinheim (verlag Chemie GmbH).
- JCPDS (1974): Selected powder diffraction data for minerals. - Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Publ. DBM,1-23;Pennsylvania.
- JOHNS, W.D. & KURZWEIL, H.(1979): Quantitative estimation of illite-smectite mixed phases formed during burial diagenesis. - TPM Tschermaks Min. Petr.Mitt.,26:203-215;Berlin (Springer Verlag).
- KARRENBURG, H. et al.(1983): Geologische und bodenmechanische Ursachen von Rutschungen, Gleitungen und Bodenfließen. - Forsch.Ber.NRW,1138,89 S., 50 Abb.;Köln-Opladen.
- KEMPER, E.(1973): Das Berrias (tiefe Unterkreide) in NW-Deutschland. - Geol.Jb.,A 9:47-67,1 Abb., 2 Tab.;Hannover.
- KEMPER, E. et al.(1982): Das späte Apt und frühe Alb Nordwestdeutschlands - Ein Versuch der umfassenden Analyse einer Schichtenfolge. - Geol.Jb. A 65:703 S.;Hannover.
- KEMPER, E. & ZIMMERLE, W.(1983): Facies patterns of a Cretaceous/Tertiary subtropical upwelling system (NW-Germany). - "Coastal Upwelling";Edit. J.Thiede;Plenum Publ.Corp.

- KEZDI, A.(1969): Handbuch der Bodenmechanik 1. - 259 S., 400 Abb.,37 Tab.;Berlin (Verlag für das Bauwesen).
- KIMPE, C. de (1964): Low temperature synthesis of kaolin minerals. - Amer.Mineral.,49:1-16;Pennsylvania.
- KLEMM, D.D. & SNETHLAGE, R.(1977): Bericht über die Steinrestaurierung am Bayer-Tor in Landsberg am Lech. - Maltechnik-Restauro,4:242-252;München.
- KNOBLOCH, E.(1971): Zur Scherfestigkeit und Rutschempfindlichkeit der Tone. - Habil.Univ.Gießen (unveröffentlicht).
- KÜSTER, H.M. & VALI, H.(1984): Quellungsverhalten, Strukturfehler, regelmäßige und unregelmäßige Wechsellagerungen von 2:1-Schichtsilikaten unter dem hochauflösenden Durchstrahlelektronenmikroskop. - Mitt.d.dt.Ton- und Tonmineralgruppe;Hannover.
- KOHLER, E.E. & KÜSTER, H.M.(1982): Mineralogy and chemistry of glaukonite pellets from Cretaceous sediments in Northwest Germany. - Geol.Jb.,D 52:89-100; Hannover.
- KOMODROMOS, A.(1974): Vergleichende Untersuchungen an rutschgefährdeten mesozoischen Tonen. - Münster. Forsch.Geol.Paläont.,30:127 S.96 Abb.,17 Tab.; Münster.
- KRAUSE, J.(1966): Das rheologische Verhalten von Schluff beim Kompressionsversuch. - Mitt. Inst.Verkehrswasserbau,Grundbau und Bodenmech.,TH Aachen, 35:256 S.;Aachen.
- KRAUSKOPF, K.B.(1956): Dissolution and precipitation of silica at low temperature. - Geochimica,Cosmochimica Acta,10:1-26;Oxford.
- KUNTSCHKE, K.(1983): Materialverhalten von wassergesättigtem Ton bei ebenen und zylindrischen Verformungen. - 130 S.,Diss.Univ.Karlsruhe;Karlsruhe.
- LANG, H.J. & HUBER, J.(1984): Bodenmechanik und Grundbau. - 232 S.,281 Abb.,32 Tab.;Berlin (Springer Verlag).

- LANGER, M.(1963): Rheologische Untersuchungen und ihre Anwendungsmöglichkeit in der Ingenieurgeologie. - Z. dt. geol. Ges., Jg. 1962, 114/1:145-150, 4 Abb.; Hannover.
- ,- (1964): Untersuchungen zur Theorie der Wasseraufnahmefähigkeit von Tonen. - Vortr. Baugrundtag, Berlin, 1964:1-66; Dt. Ges. Erd- und Grundbau, Essen.
- LAGALY, G.(1981): Protokoll der allgemeinen Diskussion der Sitzung der Kommission VII (Probleme der Korngrößenanalyse, röntgenographischen Untersuchung, Messung von Mineraleigenschaften). - Mitt. dt. bodenkdl. Ges.:25-30; Gießen.
- LANGSTON, R.B. & JENNE, E.A. & PASK, P.A.(1964): Effect of impurities on the rheology of two kaolins. - Clays and Clay Mineral., 13. Nat. Conf.:381-395; London/New York/Frankfurt (Pergamon Press).
- LAPHAM, D.(1964): Rapid quantitative illite determination in polycomponent systems (mixtures). - Amer. Mineral., 49:272-276; New York.
- LIPPMANN, F.(1955): Ton, Geoden und Minerale des Barreme von Hoheneggelsen. - Geol. Rdsch., 43:475-503; Stuttgart.
- ,- (1977): The solubility products of complex minerals, mixed crystals and three-layer clay minerals. - N. Jb. Mineral., Abh., 130/3:243-263; Stuttgart.
- ,- (1979): Stabilitätsbeziehungen der Tonminerale. - N. Jb. Mineral., Abh., 136:287-309; Stuttgart.
- LUDWIG, G.(1969): Die Bestimmung der Salinität des Absatzmediums oberkarbonischer Tonsteine mit Hilfe der austauschbaren Kationen und löslichen Salze. - Geol. Jb., 88:59-82, 9 Abb.; Hannover.
- LUDWIG, G. & HARRE, W.(1973): Die sorbierten Kationen mariner Tonsedimente in Abhängigkeit von Diagenese und Versenkungstiefe. - Geol. Jb., D 3:13-34; Hannover.
- MANGHANI, M.H. & HOWER, J.(1964): Glauconites cation exchange capacities and infrared spectra. - Amer.

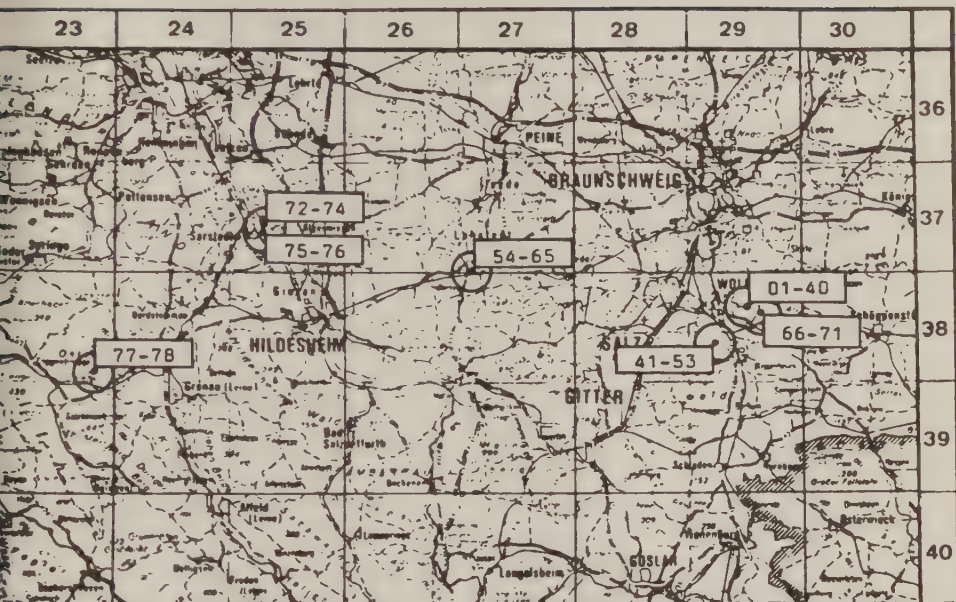
- Mineral.,49:586-593;Montana,USA.
- MARCHIG, V.(1973): Vergleichende Untersuchungen verschiedener Methoden der Porenwassergewinnung. - Geol. Jb.,D 3:3-12;Hannover.
- MAREL, H.D. van der (1964): Identification of chlorite and chlorite-related minerals in sediments. - Beitr. Mineral.und Petrogr.,9:462-480;Delft, Netherlands.
- MARSAL, D.(1967): Statistische Methoden für Erdwissenschaftler. - 152 S.;Stuttgart (Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung).
- MATTIAT, B.(1969): Eine Methode zur elektronenmikroskopischen Untersuchung des Mikrogefüges in tonigen Sedimenten. - Geol.Jb.,88:87-111;Hannover.
- MC ATEE, J.(1964): Heating-oscillating X-ray diffraction studies of some organo-montmorillonites. - Amer. Mineral.,49:247-253;New York.
- , - (1964): Exchange equilibria on montmorillonite involving organic cations. - Amer.Mineral.,49: 1569-1575;New York.
- MC CAULEY, R.A. & PHELPS, G.W.(1981): Die Rolle des Wassers beim Schlickergießen. - Keram.Z.,33.Jg.,3: 148-151;Essen.
- MILLOT, G.(1970): Geology of clays - Weathering, sedimentation, geochemistry. - 429 S.,85 Abb.,15 Tab.;Berlin/Heidelberg/New York (Springer Verlag).
- MIŁODOWSKI, A.E.(1984): Diagenesis, porosity and permeability in the corallian beds from the Harwell Research Site. - Clay Minerals,19:323-341; Oxford.
- MUTTERLOSE, J.(1984): Die Unterkreideaufschlüsse (Valangin-Alb) im Raum Hannover-Braunschweig. - Mitt. Geol.Inst.Univ.Hannover,24:61 S.,25 Abb.,1 Tab.,1 Taf.;Hannover.
- NEMECZ, E.(1981): Clay minerals. - 547 S.;Budapest.
- NIEDERBUDDE, A.(1980): Clay mineralogy of soils. - Geol.Jb., D 39:99-114;Hannover.

- NORRISH, K. & TAYLOR, R.M. (1962): Quantitative analysis by X-ray diffraction. - Clay Mineral. Bull., 28/5:98-109; London.
- O'BRIEN, N. (1970): The fabric of shale - an electron-microscope study. - Sedimentology, 15:229-246; Amsterdam.
- OLPHEN, H. van (1979): Data handbook for clay minerals and other non-metallic minerals. - 346 S.; Oxford/New York/Frankfurt (Pergamon Press).
- ORMSBY, W.J.H. (1982): Exchange behaviour of kaolins of varying degrees of crystallinity. - Journ. Amer. Ceramic Soc., 45:361-366; New York.
- OSIPOV, V.J. (1975): Structural bonds and the properties of clays. - Bull. Int. Assoc. Eng. Geol., 12:13-20; Krefeld.
- PETZOLD, A. & HINZ, W. (1979): Silikatchemie. - Stuttgart (Enke Verlag).
- PUSCH, R. (1966): Investigation of clay microstructure by using ultra-thin-sections. - Swedish Geotechnical Inst., Rep. 15:9 S.; Stockholm.
- ,- (1966): Ultrasonic dispersion of clay suspensions for granulometric and morphological investigations. - Swedish Geotechnical Inst., Rep. 14:395-403; Stockholm.
- ,- (1973): Microstructural features of pre-Quaternary clays. - Acta Universitatis Stockholm, 24:1-24; Stockholm.
- PUSCH, R. & ARNOLD, M. (1969): The sensitivity of artificially sedimented organic-free illitic clay. - Eng. Geol., 3:135-148; Amsterdam (Elsevier Publ.).
- PUSCH, R. & SÖDERBLUM, R. (1966): Chemical aspects of quick clay formation. - Eng. Geol., 1(6):413-443; London.
- REHBINDER, P.A. (1979): Zur physikalisch-chemischen Mechanik disperser Systeme in der Aufbereitung und in anderen technischen Gebieten. - Freiburger Forschh., Reihe A, 392:61-80; Freiberg, DDR.
- RÜSCH, H. (1968): Die quantitative röntgenographische Phasenanalyse - ein Vergleich verschiedener Ana-

- lysenmethoden. - N.Jb.Mineral.,108/3:271-291;Stuttgart.
- SEGONZAC, G.D. de (1970): Clay minerals diagenesis and low grade metamorphism. - Sedimentology,15:311 S.; Amsterdam/London/New York (Elsevier Publ.).
- , - (1970): The transformation of clay minerals during diagenesis and low grade metamorphism - a review. - Sedimentology,15:281-346;Amsterdam.
- SERGEYEV, J.M.(1980): The classification of microstructures of clay soils. - Journ.of Microscopy,120:237-260;London.
- SCHAEFFER, F. & SCHACHTSCHABEL, P.(1976): Lehrbuch der Bodenkunde - Eigenschaften der Böden. - 9.Aufl., 394 S.,153 Abb.,77 Tab.;Stuttgart.
- SCHENK, D.(1982): Sedimentologische, geochemische und mikrostrukturelle Untersuchungen der Verwitterungseinflüsse in halbfesten Gesteinen der Oberen Röt-Folge der westlichen Kuppenrhön. - Dipl. Arb.Univ.Kiel:79 S.;Kiel.
- , - (1983): Auswirkung der Verwitterung auf Festigkeit und Mikrogefüge Überkonsolidierter Tonsteine der Oberen Röt-Folge (Rhön). - Diss.Univ. Kiel:115 S.;Kiel.
- SCHULZE, E. & MUHS, H.(1967): Bodenuntersuchungen für Ingenieurbauten. - 722 S.;Berlin/Heidelberg/New York (Springer Verlag).
- SNETHLAGE, R.(1984): Steinkonservierung 1979-1983. - Arb.h.d. Bayr.Landesamtes f.Denkmalpflege,22;München.
- , - (1984): Konservierungsmöglichkeiten von Natursteinen. - Geologica Bavarica,86:551-563; München.
- , - (1983): Die Wasserdampfsorptionseigenschaften von Sandsteinen und ihre Bedeutung für die Konservierung. - In: Werkstoffwissenschaften und Bausanierung:297-302;Filderstadt.
- STARKE, R.(1968): Mineralogisch-geochemische Methoden der Faziesdiagnostik. - Ber.dt.Ges.geol.Wiss.,

- Mineral.Lagerst.Forsch.,13/2:219-226;Berlin,
DDR.
- STEIN, V. & ECKHARDT, F.J. et al.(1982): Die ziegeltechnischen
Eigenschaften niedersächsischer Tone und
Tonsteine. - Geol.Jb.,D 45:3-51,53 Abb.,24
Tab.;Hannover.
- TAN TJONG KIE (1964): Determination of the rheological para-
meters and the hardening coefficients of
clays. - Int.Symp.Rheol.and Soil Mech.;Gre-
noble,France.
- TEICHMÜLLER, M.R. & WEBER, K.(1979): Inkohlung und Illitkri-
stallinität - Vergleichende Untersuchungen
im Mesozoikum von Westfalen. - Fortschr.Geol.
Rheinld.und Westf.,27:201-276,31 Abb.,15 Tab.;
Krefeld.
- TERZAGHI, K. & JELINEK, R.(1954): Theoretische Bodenmechanik. -
505 S.,153 Abb.;Berlin (Springer Verlag).
- TERZAGHI, K. & PECK, R.(1961): Die Bodenmechanik in der Bau-
praxis. - 585 S.,218 Abb.;Berlin (Springer
Verlag).
- THOREZ, J.(1975): Phyllosilicates and clay minerals. A hand-
book for their X-ray diffraction analysis. -
580 S.;Dison.
- TRUEDELL, A.H. & JONES, B.F.(1974): WATEQ, a computer program
for calculating chemical equilibria of natu-
ral waters. - Journ.Res.U.S.Geol.Surv.,2:233-
248;Washington.
- TSCHALENKO, J.S. & BURNETT, A.D. & HUNG, J.J.(1971): The cor-
respondence between optical and X-ray measu-
rement of particle orientation in clays. -
Clays and Clay Mineral.,9:47-70;Lafayette.
- VEDER, C.(1979): Rutschungen und ihre Sanierung. - 231 S.,
116 Abb.,4 Tab.;Wien (Springer Verlag).
- VELDE, B.(1983): Diagenetic reaction in clays. - Sediment Dia-
genesis:215-268;(Parker and Sellwood Ed.).
- VOIGT, H.J.(1974): Über die Rolle des Kationenaustausches bei
der Bildung der chemischen Zusammensetzung
der Grundwässer. - Z.f.angew.Geol.,21/9:420-
423;Berlin,DDR.

- VOLBORTH, A.(1964): Biotite mica effect in X-ray spectrographic analysis of pressed rock powders. - Amer.Mineral,49:634-643;New York.
- WALLRAUCH, E.(1969): Verwitterung und Entspannung bei überkonsolidierten tonig-schluffigen Gesteinen. - Diss.Univ.Tübingen:184 S.;Tübingen.
- WARSHAW, C.M. & ROY, R.(1961): Classification and a scheme for the identification of layer silicates. - Geol.Bull.Soc.of Amer.,72:1455-1492;Pennsylvania.
- WEDEPOHL, K.(1979): Geochemische Aspekte der Diagenese von marinen Ton- und Karbonatsedimenten. - Geol.Rdsch.,68:833-847;Stuttgart.
- WEIDENBACH, F.(1965): Die geologischen Voraussetzungen für die Entstehung von Rutschungen. - Straßen- und Tiefbau,14/12:1355-1361,9 Abb.;Heidelberg.
- WEISS, A.(1966): Ion-exchange reactions on clay minerals. - Mineralium Deposita,1:60-66;Berlin.
- ,- (1966): Neue Kaoliniteinlagerungsverbindungen. - Proc.Int.Clay Conf.:277-293;Jerusalem.
- ,- (1969): Organic derivatives of clay minerals, zeolithes and related minerals. - Organic Chemistry,47: 737-781;Berlin (Springer Verlag).
- WESTFÄLISCHE BERGWERKSKASSE (1983): Untersuchungen zur Wasserdurchlässigkeit bindiger Böden. - Sonderh.43; Bochum.
- WINKLER, A.(1983): Untersuchungen über das Verwitterungsverhalten von pelitischen Sedimenten der Oberen Röt-Folge mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde. - Dipl.Arb.Univ.Kiel:66 S.;Kiel.
- YARIV, S. & CROSS, H.(1979): Geochemistry of colloid systems. 450 S.;Berlin/Heidelberg/New York (Springer Verlag).
- YONG, R.N. & WARKENTJEN, B.P.(1975): Soil properties and behaviour. - 449 S.;Amsterdam/Oxford/New York (Elsevier Publ.).
- ZIMMERLE, W.(1982): Sedimentologische Dünnschliffanalyse der dunklen Tonsteine von Ober-Apt und Unter-Alb (Niedersächsisches Becken). - Geol.Jb., A 65:63-109,2 Abb.,6 Taf.;Hannover



lfd.Nr.	Aufschlußart
01-40	Kernbohrung
41-53	Kernbohrung
54-65	Kernbohrung
66-71	Kernbohrung
72-74	Übertägiger Aufschluß
75-76	Übertägiger Aufschluß
77-78	Übertägiger Aufschluß

Gesamtprobe																
NR.	Cc	Qz	ATM	I/Gl	K	Dol.	Fsp.	NR.	Cc	Qz	ATM	I/Gl	K	Dol.	Fsp.	Sonst.
1	19	18	31	29	+	3	0	41	26	19	25	24	1	5	0	
2	10	22	32	33	1	2	0	42	13	26	27	25	1	8	+	
3	9	25	32	31	1	2	0	43	12	21	34	26	1	6	0	
4	9	24	32	31	1	3	0	44	28	24	19	23	1	5	0	
5	10	22	32	32	1	3	+	45	21	20	25	27	1	6	0	
6	12	17	36	32	1	2	0	46	17	26	22	28	+	7	0	
7	17	21	28	31	1	2	0	47	20	23	25	28	1	3	0	
8	19	16	37	25	1	2	0	48	37	23	18	20	+	2	0	
9	16	15	36	32	1	0	+	49	17	24	27	29	1	2	0	
10	22	17	28	32	1	0	+	50	18	26	16	24	0	4	+	
11	19	17	34	29	1	0	0	51	14	23	28	30	+	5	0	
12	16	20	32	29	1	2	+	52	17	26	24	28	1	4	0	
13	18	19	33	29	1	0	0	53	13	18	34	32	1	2	+	
14	18	18	34	29	1	0	0									
15	14	20	28	36	2	0	0	54	4	21	+	42	33	0	0	
16	16	29	28	26	1	0	+	55	5	30	+	34	31	0	+	Py
17	11	32	25	31	1	0	+	56	3	35	+	32	30	0	0	Py
18	9	26	32	31	2	0	+	57	3	31	+	34	32	0	+	Py
19	6	30	33	29	2	0	0									
20	3	31	37	27	2	0	0	58	4	31	+	30	35	0	+	Py
21	5	28	33	32	2	0	+	59	1	35	+	30	34	0	+	Py
22	5	34	16	40	5	0	+	60	0	29	+	38	33	0	+	Gips,Py
23	4	33	10	45	8	0	+	61	6	29	+	34	31	0	0	Py
24	19	21	30	29	1	0	0	62	1	35	+	32	31	0	+	Py,ML
25	19	22	31	27	1	0	0	63	3	33	+	35	29	0	0	Py
26	26	18	28	26	2	0	0	64	2	35	+	32	30	0	+	Py
27	16	29	19	33	3	0	0	65	0	37	+	31	32	0	+	Py,Cc
28	17	34	21	27	1	0	0									
29	17	30	25	27	1	0	0	66	2	28	50	20	+	+	+	aK,Klin.
30	13	28	23	30	2	0	+	67	3	25	28	29	15	0	0	Chl.,Py
31	10	31	25	32	2	0	0	68	1	69	0	15	15	+	0	Chl.,Sm,aK
32	8	32	27	31	2	0	0	69	22	15	0	34	29	+	+	aK,Chl.
33	6	33	31	28	2	0	0	70	25	25	0	25	25	+	+	Chl.,aK
34	5	35	28	30	2	0	0	71	12	20	0	39	29	+	0	Chl.,aK
35	5	31	20	39	5	0	+									
36	5	30	15	43	7	0	0	72	1	26	11	28	34	0	0	Gips
37	5	33	6	50	6	0	0	73	3	30	5	30	32	0	0	Gips
38	5	69	1	20	5	0	0	74	2	37	9	32	30	0	0	Gips
39	3	42	1	46	8	0	+									
40	7	38	1	42	12	0	0	75	19	22	1	28	25	5	+	Chl.,Py
								76	3	36	0	33	27	0	0	
								77	0	35	+	35	50	0	0	Chl.
								78	0	38	+	29	33	0	0	

Cc	: Calcit
Qz	: Quarz

Cc : Calcit

Qz : Quarz

ATM : aufweitbare Tonminerale

I/Gl : Illit/Glimmer

K : Kaolinit

Dol. : Dolomit

Fsp. : Feldspat

Py : Pyrit

Chl. : Chlorit

aK : amorphe Komponente

KATIONENAUSTAUSCHKAPAZITÄT (KAK) - AUSTAUSCHBARE KATIONEN ($\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{K}^+, \text{Na}^+$)
 - pH-WERT - CHLORIDANTEIL (Cl^-) - ORGANISCHER KOHLENSTOFF (C_{org}) - NATÜRLI-
 CHER WASSERGEHALT (ψ_n)

Nr.	KAK meq 100gr	austauschbare Kationen(meq) 100gr				pH	Cl^- meq 100gr	C_{org} M.X	ψ_n M.X
		Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+				
1	33,4	46,9	5,4	2,0	2,4	7,7	0,1	0,47	43,7
2	33,1	39,2	5,6	2,1	12,5	8,0		0,47	36,0
3	32,8	36,1	2,7	1,0	28,9	8,8	0,2	0,45	37,9
4	36,9	42,2	2,8	1,1	33,2	9,0		0,46	25,6
5	35,2	38,1	2,5	1,6	33,4	8,9	0,5	0,45	24,2
6	37,6	31,0	2,4	2,2	38,5	9,1		0,42	28,3
7	40,0	26,7	2,5	2,2	37,7	9,0	2,4	0,47	23,4
8	36,7	34,9	2,0	1,9	38,5	9,1		0,45	30,1
9	40,7	41,5	1,9	2,3	38,4	9,1		0,47	24,7
10	37,5	41,4	2,3	2,1	37,8	9,0	3,9	0,42	30,3
11	40,3	47,0	1,8	2,1	38,8	9,0		0,44	27,8
12	38,7	38,9	1,9	2,2	41,0	9,0	6,1	0,47	25,4
13	39,9	43,3	2,0	2,1	45,1	9,1		0,41	24,2
14	39,6	42,3	1,8	2,1	44,0	9,1		0,38	20,9
15	41,5	46,2	2,0	2,3	44,7	9,0	9,0	0,40	23,6
16	37,7	36,5	2,0	2,1	47,4	8,9		0,38	23,8
17	37,8	29,1	1,5	2,2	45,9	8,9	10,7	0,47	20,5
18	39,6	30,0	1,7	2,2	46,4	8,9		0,45	19,7
19	39,0	25,0	1,7	2,3	48,1	8,9		0,45	17,4
20	45,8	17,2	2,0	2,4	51,4	8,9	11,8	0,42	22,0
21	41,4	20,7	1,7	2,3	50,9	9,0		0,42	18,9
22	30,8	20,0	1,4	2,2	42,7	8,8		0,54	16,3
23	31,8	17,4	1,5	2,1	40,5	8,8	12,4	0,69	18,8
24	38,0	53,1	6,7	2,7	9,4	8,1	0,1	0,37	45,3
25	36,1	45,6	5,4	2,8	18,8	8,4		0,36	42,3
26	35,0	48,5	3,1	2,3	26,2	8,7	0,4	0,37	38,7
27	34,4	41,5	2,0	2,2	30,5	9,0		0,52	41,0
28	37,9	45,3	2,1	2,1	33,6	9,1	1,0	0,32	34,5
29	39,0	43,7	2,0	2,2	42,8	9,1		0,35	38,1
30	40,8	42,6	1,8	2,2	40,6	9,1	3,1	0,39	37,6
31	41,5	40,2	1,8	2,4	38,7	8,9		0,46	32,2
32	35,3	26,5	1,7	2,1	42,9	9,0	3,4	0,47	36,8
33	38,4	23,9	1,6	2,3	45,7	9,3		0,39	35,9
34	40,4	16,0	1,3	2,2	45,8	9,2	5,6	0,45	33,0
35	32,0	18,1	1,3	2,1	41,4	8,9		0,61	28,7
36	31,1	18,4	1,3	2,2	39,8	8,9	8,7	0,60	19,8
37	27,4	15,0	1,3	2,0	36,3	8,6		0,69	23,1
38	20,1	12,2	1,5	1,4	31,2	8,3	13,8	0,76	20,4
39	11,3	5,8	1,9	1,8	32,9	8,2		0,75	19,3
40	17,5	17,4	1,6	1,4	30,7	8,3	15,2	0,39	22,0

Anlage 3

KATIONENAUSTAUSCHKAPAZITÄT (KAK) - AUSTAUSCHBARE KATIONEN (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+)
- pH-WERT - CHLORIDANTEIL (Cl^-) - ORGANISCHER KOHLENSTOFF (C_{org}) - NATÜRLI-
CHER WASSERGEHALT (W_n)

Nr.	KAK meq 100g	austauschbare Kationen(meq) 100g				pH	Cl^- meq 100g	C_{org} M.%	W_n M.%
		Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+				
41	31,2	53,2	3,8	2,5	3,4	7,5	0,1	0,32	38,5
42	29,6	44,0	4,9	1,8	8,1	8,0		0,46	44,8
43	32,2	43,0	4,1	1,9	14,6	8,3	0,2	0,47	40,3
44	30,7	44,1	3,1	1,5	19,5	8,6		0,45	41,7
45	30,2	35,3	2,4	1,3	26,6	8,7	0,6	0,48	37,2
46	31,2	35,2	2,0	1,0	28,5	8,8		0,48	29,6
47	30,2	35,8	1,8	0,9	30,0	8,8	1,6	0,47	31,0
48	35,8	43,0	2,1	1,4	31,0	8,8		0,48	27,0
49	26,5	30,5	1,8	0,7	32,8	8,7		0,46	28,5
50	24,4	32,7	1,7	0,5	35,5	8,6	5,3	0,44	29,1
51	29,5	33,7	1,9	0,8	35,2	8,7		0,46	25,4
52	34,5	42,6	2,0	1,1	35,9	8,6	4,9	0,43	23,9
53	38,5	32,3	2,5	2,3	29,7	9,0		0,44	23,8
54	16,9	17,8	2,1	1,2	8,3	7,8		0,96	38,7
55	19,9	19,2	1,7	1,3	14,0	8,1		0,87	32,4
56	16,2	11,4	1,6	1,3	17,0	8,0		1,26	27,1
57	17,3	17,4	1,7	1,3	17,4	7,6		1,79	16,5
58	18,7	21,6	2,8	1,2	2,7	7,5		1,11	34,3
59	17,1	8,3	2,7	1,5	9,1	7,7		1,81	28,9
60	15,2	5,3	4,7	1,5	14,7	6,4		2,34	24,0
61	18,9	19,5	1,7	1,2	16,1	7,8		1,37	17,8
62	18,0	11,5	2,5	1,4	10,3	8,0		1,03	37,1
63	16,9	13,9	1,6	1,3	13,4	8,0		0,92	29,8
64	17,5	13,5	1,6	1,4	16,8	7,9		1,13	21,3
65	11,2	3,7	3,9	1,3	18,2	7,4		1,16	20,2
66	37,7	14,8	1,5	2,3	50,0	9,1		0,75	26,9
67	24,4	15,2	1,4	1,6	36,1	8,7		1,00	24,5
68	22,9	4,9	2,6	1,8	35,1	7,8		1,39	17,1
69	19,4	31,5	1,5	1,2	26,8	8,1		0,75	13,7
70	17,5	40,4	1,3	0,8	20,2	8,1		0,35	14,3
71	17,4	29,1	1,3	1,0	26,4	8,1		0,87	12,4
72	17,3	10,8	1,6	1,8	8,2	8,1		0,99	40,4
73	17,8	18,0	1,7	1,3	10,0	7,8		0,81	39,7
74	17,2	14,3	2,0	1,2	7,3	8,0		0,75	43,2
75	17,2	43,2	1,6	1,4	17,3	7,7		0,70	45,8
76	20,3	8,3	1,4	1,9	15,4	7,8		0,81	39,0
77	18,5	16,5	1,1	1,1	0,3	7,1		1,00	36,5
78	17,6	3,4	1,6	1,2	3,4	7,3		1,00	32,9

KORNGRÖSSENVERTEILUNG (in M.%, Korngrößen in mm)

Nr.	nach Ultraschallmethode					nach bodenkundlicher Methode				
	<0,002	0,002-0,006	0,006-0,020	0,020-0,063	>0,063	<0,002	0,002-0,006	0,006-0,020	0,020-0,063	>0,063
1	55,6	19,0	20,8	4,3	0,9	56,4	34,9	8,1	0,6	
2	61,2	16,0	17,6	4,6	0,6					
3	59,0	16,0	17,2	7,0	0,5					
4	60,4	17,5	16,5	5,0	0,3					
5	60,4	16,0	17,6	5,5	0,3					
6	65,7	15,1	15,1	3,6	0,2	56,4	38,2	7,3	0,1	
7	65,2	15,4	14,8	4,0	0,3					
8	65,7	16,0	14,3	3,4	0,4					
9	66,9	16,6	13,0	2,8	0,4					
10	67,2	16,2	13,0	2,8	0,4					
11	66,3	15,9	14,3	2,8	0,5	56,3	41,8	3,1	0,8	
12	64,7	16,8	14,9	2,8	0,5					
13	66,0	14,6	15,8	3,2	0,2					
14	65,8	13,0	16,3	4,0	0,6					
15	63,8	16,6	15,4	3,4	0,7					
16	69,8	14,3	14,8	10,9	0,6	42,0	44,6	12,9	0,5	
17	69,6	14,0	18,2	10,1	0,9					
18	63,8	14,3	13,1	7,9	0,6					
19	60,2	13,4	15,9	9,6	0,7					
20	60,7	11,6	19,0	8,3	0,1					
21	63,6	13,4	16,0	7,0	0,2	47,5	45,0	7,4	0,1	
22	64,0	14,0	15,8	6,0	0,1					
23	59,2	15,2	20,2	5,1	0,1					
24	62,9	18,3	15,7	2,6	0,2					
25	65,7	16,7	13,7	3,6	0,2					
26	57,7	14,1	19,6	7,4	1,1	51,4	38,4	8,9	1,3	
27	66,3	15,3	18,6	7,7	1,9					
28	63,6	15,9	12,5	12,3	5,4					
29	66,4	13,9	15,3	10,9	1,3					
30	60,4	12,8	14,4	11,0	1,3					
31	60,6	13,4	16,3	8,9	0,4	61,3	39,9	8,2	0,6	
32	62,4	12,2	16,0	9,0	0,2					
33	63,1	12,1	17,8	8,9	0,1					
34	64,1	12,8	16,7	6,1	0,1					
35	60,8	16,2	18,6	8,2	0,0					
36	62,3	14,0	18,2	8,2	0,0	69,0	36,3	4,6	0,1	
37	63,0	16,8	16,1	6,0	0,1					
38	66,2	16,9	16,8	10,0	0,1					
39	49,9	12,3	14,1	17,2	6,3					
40	46,1	13,1	19,3	20,2	2,1					
41	50,1	22,8	16,8	9,6	0,9					
42	46,2	16,8	19,2	18,9	1,6					
43	54,1	15,8	20,6	8,7	0,8	63,0	37,1	9,1	0,8	
44	50,6	14,2	20,9	12,8	1,2					
45	56,8	16,4	20,0	7,2	0,7					
46	55,3	16,4	20,8	6,8	0,6					
47	53,8	15,1	21,8	8,6	0,5	62,6	37,8	9,0	0,6	
48	60,6	16,3	16,9	6,7	0,3					
49	50,7	16,7	21,4	10,6	0,4					
50	46,4	15,9	23,1	13,3	1,2					
51	54,7	16,9	19,4	8,3	0,4					
52	57,8	16,2	16,6	8,5	0,6					
53	64,3	17,0	14,7	3,7	0,3					
54	59,7	19,5	15,7	4,6	0,2	59,6	31,5	8,5	0,4	
55	62,7	18,2	14,4	4,1	0,3	64,5	30,1	5,1	0,3	
56	59,1	15,2	18,9	6,2	0,4	68,8	33,6	7,4	0,2	
57	61,8	16,6	16,2	8,1	0,8	61,6	30,9	6,6	0,9	
58	63,4	19,5	12,7	4,0	0,1	61,8	29,8	8,3	0,1	
59	63,8	18,4	14,0	8,0	0,8	64,4	28,6	5,6	0,6	
60	66,3	14,8	13,9	4,2	1,8	66,1	27,3	8,4	1,2	
61	64,8	16,3	13,4	4,6	1,0	60,4	32,2	6,1	1,3	
62	62,9	16,3	15,9	4,6	0,1	63,2	29,6	6,9	0,3	
63	59,4	15,8	18,4	8,9	0,2	61,3	31,2	7,1	0,4	
64	63,6	16,0	14,2	8,2	0,7	62,6	30,6	6,6	0,3	
65	60,2	18,1	15,3	7,9	0,3	59,0	30,8	10,1	0,1	
66	58,0	16,0	19,0	6,7	0,1	57,5	34,9	7,5	0,1	
67	57,0	16,8	18,7	7,3	0,2	56,2	32,7	10,9	0,2	
68	46,4	12,1	15,1	24,3	1,9	48,4	25,0	23,6	5,0	
69	55,8	17,7	22,3	3,9	0,0	49,7	40,8	9,4	0,4	
70	52,5	18,8	21,7	6,5	0,2	55,0	38,4	6,4	0,2	
71	60,0	21,6	16,0	2,1	0,0	66,5	36,8	6,4	0,3	
72	68,3	19,3	14,7	7,4	0,3					
73	60,0	16,6	14,4	6,8	0,8					
74	63,4	16,7	12,9	6,8	0,7					
75	48,6	13,9	20,7	13,8	3,0					
76	55,6	18,8	18,8	9,6	1,2					
77	60,0	20,0	7,0	4,0	9,9					
78	57,3	14,7	15,9	9,8	4,3					

RÖNTGENFLUORESCENZANALYSEN

(in A.S.)

Nr.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	LOI
1	80,78	0,84	11,78	4,03	0,02	1,88	10,28	0,53	2,22	0,04	0,30	16,64
2	80,16	0,83	12,01	4,06	0,02	1,91	10,39	0,73	2,21	0,05	0,55	16,26
3	83,26	0,60	11,09	3,57	0,01	1,63	10,24	1,14	2,04	0,04	0,41	14,98
4	84,01	0,65	12,03	4,08	0,02	1,72	8,33	1,43	2,30	0,05	0,65	13,89
5	82,72	0,84	12,23	4,19	0,02	1,73	8,93	1,39	2,26	0,04	0,76	14,39
6	82,19	0,77	14,88	4,89	0,02	2,00	6,34	1,68	2,70	0,05	0,60	13,23
7	49,41	0,87	13,14	4,80	0,02	1,91	9,38	1,80	2,49	0,04	0,72	14,88
8	48,03	0,86	13,04	4,82	0,02	1,91	10,07	1,52	2,50	0,05	0,61	15,94
9	48,08	0,71	13,94	5,16	0,03	1,88	8,94	1,90	2,71	0,05	0,61	15,14
10	45,27	0,66	12,99	4,94	0,04	1,73	11,84	1,72	2,46	0,09	0,67	16,49
11	46,88	0,70	13,53	5,12	0,04	1,78	8,89	1,85	2,62	0,26	0,60	15,71
12	49,01	0,74	13,98	5,03	0,03	1,87	8,58	1,48	2,73	0,30	0,61	14,89
13	49,17	0,69	12,88	4,91	0,02	1,73	9,66	1,77	2,41	0,04	0,53	18,54
14	46,50	0,82	12,88	5,14	0,03	1,68	10,88	2,00	2,34	0,06	0,42	16,39
15	48,83	0,76	13,51	5,18	0,03	1,78	9,11	2,00	2,57	0,05	0,36	14,94
16	53,22	0,72	12,41	4,40	0,02	1,60	8,41	1,76	2,27	0,05	0,38	14,20
17	56,22	0,76	13,83	4,67	0,01	1,73	4,99	1,68	2,58	0,05	0,43	12,30
18	56,35	0,79	14,57	5,05	0,01	1,78	3,99	1,71	2,71	0,06	0,52	11,75
19	58,36	0,80	14,54	5,19	0,01	1,81	2,58	1,83	2,75	0,06	0,32	10,88
20	60,14	0,84	16,01	5,33	0,01	1,96	0,89	1,91	2,64	0,05	0,29	10,23
21	59,15	0,86	16,55	5,18	0,01	1,77	1,45	1,98	2,76	0,05	0,21	10,28
22	58,38	0,89	16,34	5,24	0,01	1,73	1,49	1,77	2,96	0,06	0,25	10,14
23	58,29	0,90	16,79	5,23	0,01	1,57	1,36	1,70	3,10	0,06	0,25	9,98
24	48,57	0,70	12,70	4,70	0,02	1,75	10,96	0,68	2,35	0,04	0,45	16,24
25	49,39	0,75	12,74	4,90	0,02	1,68	10,53	0,84	2,38	0,05	0,38	15,41
26	44,93	0,80	11,79	4,34	0,04	1,47	14,32	1,16	2,17	0,05	0,48	17,50
27	52,44	0,80	13,51	4,47	0,02	1,54	8,36	1,28	2,56	0,06	0,35	13,51
28	54,02	0,71	12,44	4,44	0,02	1,60	8,56	1,34	2,31	0,06	0,31	13,58
29	53,51	0,72	12,69	4,48	0,02	1,63	8,47	1,32	2,32	0,05	0,41	13,74
30	55,26	0,75	13,46	4,65	0,01	1,74	6,67	1,39	2,50	0,05	0,42	12,31
31	56,97	0,79	14,57	4,91	0,01	1,72	4,42	1,51	2,81	0,05	0,54	10,83
32	58,02	0,81	14,54	5,16	0,01	1,90	3,34	1,55	2,79	0,05	0,46	10,55
33	59,36	0,86	15,14	5,25	0,01	1,81	1,92	1,67	2,77	0,06	0,28	10,08
34	59,35	0,86	16,47	5,49	0,01	1,79	1,15	1,70	2,90	0,05	0,31	9,74
35	58,59	0,89	16,31	5,22	0,01	1,64	1,60	1,65	2,97	0,06	0,32	9,96
36	58,07	0,90	17,16	5,14	0,01	1,56	1,59	1,47	3,06	0,06	0,26	9,89
37	57,79	0,91	17,86	5,05	0,01	1,40	1,42	1,42	3,10	0,06	0,30	9,89
38	58,61	0,99	16,13	4,43	0,02	1,19	1,36	1,33	2,89	0,06	0,34	9,88
39	61,30	0,84	16,44	5,73	0,02	1,41	0,54	1,38	3,09	0,06	0,32	8,99
40	59,19	0,90	16,49	4,58	0,03	1,60	2,80	1,38	2,73	0,06	0,45	9,86
41	47,25	0,83	10,08	3,33	0,04	1,52	14,78	0,55	1,49	0,05	0,81	18,35
42	50,70	0,62	10,26	3,95	0,02	1,95	11,94	0,59	2,04	0,06	0,74	16,35
43	50,91	0,65	11,28	3,86	0,02	2,02	11,09	0,87	2,21	0,06	0,69	16,46
44	47,18	0,59	10,17	3,60	0,03	1,92	14,77	0,97	1,98	0,08	0,64	17,84
45	51,48	0,63	13,33	4,12	0,02	2,04	10,83	1,20	2,22	0,08	0,93	14,86
46	56,32	0,64	11,17	3,93	0,02	1,88	8,55	1,31	2,20	0,05	0,76	13,24
47	54,34	0,62	10,88	3,88	0,02	1,67	9,72	1,21	2,08	0,04	0,74	13,98
48	53,36	0,67	11,06	4,30	0,02	1,82	8,93	1,32	2,29	0,04	0,72	13,93
49	57,22	0,61	10,76	3,46	0,01	1,47	8,43	1,28	2,02	0,04	0,68	13,26
50	56,16	0,67	10,14	3,27	0,02	1,38	9,38	1,60	1,95	0,04	0,87	13,80
51	56,48	0,61	11,29	3,92	0,02	1,58	7,99	1,45	2,10	0,04	0,66	12,71
52	53,72	0,64	11,67	4,32	0,03	1,68	8,76	1,43	2,23	0,05	0,85	13,86
53	51,35	0,62	14,13	4,78	0,02	1,93	6,52	1,71	2,36	0,05	0,63	13,54
54	56,02	1,00	20,01	4,09	0,02	1,24	2,31	0,69	3,14	0,05	0,44	10,13
55	54,38	0,97	19,69	4,55	0,02	1,31	2,54	0,96	3,18	0,06	0,40	11,18
56	57,76	1,01	19,01	3,82	0,01	1,27	1,69	0,83	2,90	0,37	0,34	10,31
57	54,46	0,98	19,53	4,80	0,01	1,21	1,74	0,97	2,94	0,06	0,54	12,21
58	53,87	1,00	20,76	4,03	0,02	1,36	2,76	0,50	2,97	0,06	0,42	11,49
59	56,64	0,99	20,60	4,42	0,01	1,38	0,55	0,63	2,91	0,07	0,32	10,99
60	52,61	0,41	20,50	6,35	0,02	1,55	0,40	0,81	2,17	0,06	0,43	10,95
61	53,35	0,95	18,18	4,09	0,02	1,30	3,74	0,79	2,88	0,06	0,52	12,99
62	55,37	0,99	20,47	5,11	0,02	1,34	0,92	0,66	3,13	0,06	0,26	10,49
63	56,84	1,01	20,23	4,17	0,01	1,23	1,49	0,79	3,08	0,05	0,33	10,11
64	56,15	0,99	20,34	4,31	0,01	1,23	1,27	0,94	3,07	0,05	0,43	10,69
65	59,52	1,03	19,34	3,77	0,01	1,28	0,38	1,02	2,88	0,05	0,40	9,71
66	59,22	0,88	16,15	5,23	0,01	1,61	0,95	1,64	2,83	0,07	0,23	10,49
67	57,83	0,92	17,47	5,52	0,01	1,52	1,07	1,62	3,07	0,06	0,20	10,32
68	62,24	0,87	14,54	5,20	0,01	1,37	0,49	1,26	2,55	0,05	0,41	10,11
69	46,47	0,80	14,68	4,42	0,03	1,42	11,08	1,14	2,39	0,08	0,85	15,98
70	41,65	0,75	13,22	4,49	0,05	1,04	17,73	1,12	1,90	0,09	0,95	18,55
71	47,75	0,92	18,29	5,80	0,04	1,36	6,20	1,17	3,01	0,07	0,60	13,78
72	52,12	0,67	20,64	4,33	0,01	1,48	1,05	0,84	3,17	0,06	0,34	10,53
73	54,08	0,96	20,32	4,18	0,02	1,36	1,76	0,70	3,08	0,05	0,44	11,50
74	57,37	0,68	19,46	3,67	0,01	1,53	1,34	0,79	2,94	0,07	0,52	12,23
75	52,63	1,01	12,43	4,56	0,02	1,37	10,12	0,89	3,05	0,07	0,43	14,36
76	60,34	0,97	17,76	4,25	0,02	1,34	1,57	0,76	2,93	0,06	0,37	10,24
77	53,20	1,09	22,71	1,40	0,02	1,28	-0,47	0,52	1,73	0,04	0,29	17,80
78	58,35	1,10	20,70	4,90	0,03	1,23	0,28	0,94	1,37	0,05	0,32	10,96

ZERFALLVERSUCHE IN H₂O

(Rückstandsmassenprozent/Versuchsdauer)

Nr.	G ₀ t ₀	G ₁ t ₁	G ₂ t ₂	G ₃ t ₃	G ₄ t ₄	G ₆ t ₆	G ₈ t ₈	G ₁₀ t ₁₀	G ₁₂ t ₁₂
1	100	91	86	82	82	77	68	68	59
2	100	75	55	45	40	40	30	25	25
3	100	100	63	44	31	25	6	0	0
4	100	60	45	35	25	20	20	10	5
5	100	60	50	30	25	10	5	5	0
6	100	75	55	40	25	20	20	20	15
7	100	85	85	80	70	70	70	70	70
8	100	70	55	35	25	20	20	15	15
9	100	80	65	65	60	60	60	60	55
10	100	77	73	73	73	68	68	68	64
11	100	90	90	90	90	85	85	80	80
12	100	55	45	40	35	30	30	30	25
13	100	86	86	86	86	86	86	86	86
14	100	115	115	110	110	110	110	110	110
15	100	85	85	85	85	90	90	90	90
16	100	80	75	75	75	75	70	70	65
17	100	50	40	35	35	35	35	35	30
18	100	85	60	45	35	25	10	0	0
19	100	90	85	80	80	80	80	80	80
20	100	118	118	124	124	124	124	124	124
21	100	110	110	115	115	115	115	115	115
22	100	70	50	40	30	15	10	10	5
23	100	57	48	43	17	9	4	0	0
24	100	95	95	95	95	100	100	100	100
25	100	105	100	95	95	95	95	95	95
26	100	70	65	60	60	55	50	50	50
27	100	40	30	25	25	25	25	20	20
28	100	50	40	35	30	30	20	15	15
29	100	40	30	30	25	20	15	15	15
30	100	105	105	100	100	100	95	95	95
31	100	77	73	73	73	73	68	68	68
32	100	80	80	75	75	75	70	70	70
33	100	75	60	55	50	40	35	35	35
34	100	100	81	69	56	50	38	32	25
35	100	90	85	85	80	80	80	80	80
36	100	65	55	55	50	50	50	50	50
37	100	45	35	25	20	10	10	5	0
38	100	68	58	42	37	32	21	16	6
39	100	50	35	30	25	10	5	5	0
40	100	0	0	0	0	0	0	0	0

ZERFALLVERSUCHE IN H_2O

(Rückstandsmassenprozent/Versuchsdauer)

Nr.	G_0 t_0	G_1 t_1	G_2 t_2	G_3 t_3	G_4 t_4	G_6 t_6	G_8 t_8	G_{10} t_{10}	G_{12} t_{12}
41	100	100	100	90	90	85	85	85	85
42	100	60	50	45	35	25	25	25	25
43	100	40	30	25	15	10	5	5	0
44	100	100	90	90	85	85	85	85	80
45	100	105	100	70	50	0	0	0	0
46	100	65	60	50	45	30	30	30	25
47	100	70	70	65	60	60	55	55	50
48	100	85	80	80	75	75	75	70	70
49	100	50	40	30	20	10	5	5	0
50	100	55	40	35	25	10	5	5	0
51	100	80	70	60	60	55	55	55	55
52	100	114	114	114	110	110	110	110	110
53	100	96	77	65	65	65	46	42	40
54	100	100	71	67	57	24	14	10	8
55	100	100	95	91	82	45	23	18	14
56	100	100	95	85	75	50	30	0	0
57	100	110	100	100	90	85	55	20	0
58	100	95	76	71	48	24	5	0	0
59	100	109	100	86	71	48	24	5	0
60	100	105	95	85	65	50	40	30	20
61	100	110	105	100	75	45	35	25	15
62	100	105	95	85	55	40	30	20	10
63	100	110	90	90	55	30	20	5	0
64	100	100	90	80	65	30	20	10	0
65	100	100	100	90	85	65	40	20	5
66	100	64	56	52	48	8	0	0	0
67	100	105	105	100	95	90	75	65	65
68	100	90	85	60	50	40	25	10	0
69	100	105	100	85	85	75	70	65	60
70	100	85	80	65	45	35	20	15	0
71	100	68	36	18	9	2	0	0	0
72	100	82	82	77	64	52	50	43	27
73	100	85	80	75	60	45	25	5	0
74	100	0	0	0	0	0	0	0	0
75	100	65	40	35	25	5	0	0	0
76	100	0	0	0	0	0	0	0	0
77	100	105	105	105	105	105	100	100	100
78	100	100	100	100	100	95	95	95	90

[illegible]

Nr.	t ₀	t ₁	t ₂	t ₃	t ₄	t ₆	t ₈	t ₁₀	t ₁₂	Lösung
15	7,92	8,46		8,69	8,45		8,58	8,74	8,52	H ₂ O
	0,70	1,00		1,20	1,30		1,60	1,70	2,30	
	6,78	7,80		7,95	7,83		7,84	7,97	8,07	NaCl
	46,80	60,80		62,20	61,70		62,60	64,30	61,80	
	9,94	9,84		9,94	9,76		9,72	9,68	9,76	Na ₄ P ₂ O ₇
	2,30	14,30		14,00	14,50		14,90	14,80	15,10	
	13,42	13,33		13,34	13,27		13,25	13,12	13,00	KOH
	52,40	50,30		47,80	46,50		44,70	42,90	30,70	
	1,34	2,75		4,92	5,32		7,78	7,92	7,91	HCl
	14,70	7,40		5,10	5,10		5,30	5,00	5,70	
20	7,88	8,83		8,78			8,72		8,67	H ₂ O
	0,60	0,96		1,40			1,60		1,70	
	5,92	7,14		7,38			7,53		7,80	NaCl
	8,40	32,90		33,40			33,70		32,40	
	10,48	10,28		10,38			10,20		9,80	Na ₄ P ₂ O ₇
	3,80	14,50		15,40			15,90		16,80	
	13,42	13,40		13,44			13,36		13,27	KOH
	91,40	4,20		1,20			93,20		81,30	
	8,20	8,50		8,52			8,51		8,54	Spülmittel
	0,50	1,40		1,40			1,70		2,10	
38	1,30	1,90		1,91			2,07		2,23	HCl
	10,80	12,20		9,10			10,30		10,90	
									8,65	H ₂ O
									1,73	
									8,07	NaCl
									11,15	
									8,13	HCl
									2,24	
									8,09	MgCl ₂
									6,08	
52									8,72	Spülmittel
									1,83	
	7,30					7,86		7,66		NaCl
	13,10					22,30		23,40		
	1,00					1,84		4,04		HCl
	19,54					8,60		6,36		
	6,25					7,72		7,66		MgCl ₂
	9,15					15,07		15,36		
	9,80					9,60		9,67		Na ₄ P ₂ O ₇
	3,22					13,17		13,04		
57	7,76					8,32		8,54		Spülmittel
	0,63					1,02		1,25		
	7,90	8,53	8,14						8,13	H ₂ O
	0,70	0,80	0,90						0,90	
	1,04	1,38	1,44						4,54	HCL
	10,20	18,70	15,60						7,50	
	9,84	9,91	9,70						9,81	Na ₄ P ₂ O ₇
	3,70	18,40	18,50						18,40	
	13,14	13,65	13,52						13,45	KOH
	28,30	5,00	3,10						84,40	
74	7,12	8,00	7,78						7,87	NaCl
	15,20	43,00	37,70						42,30	
	8,17	7,78								H ₂ O
	0,60	1,30								
	7,44	7,60								NaCl
	14,60	87,20								
	9,46	9,77		9,68						Na ₄ P ₂ O ₇
	5,00	13,40		13,90						
	1,38	7,17								HCl
	11,00	4,90								

Vergleich Austauschbare Kationen (aK) : Kationengesamtanteil

aK	Kurven- typ	Anteil aK (meq/100g)	Anteil aK (g /kg)	Anteil oxid. Kation <RFA>	Anteil Kation <RFA> g /kg)	%Anteil aK zu Kation <RFA>	Lit.Angabe Kationen- M.% im PW
Ca ²⁺	1	37,81	7,56	69,6	49,8	15,2	5,4
	2	37,65	7,53	85,8	61,35	12,3	5,4
	3	34,11	6,82	76,7	54,85	12,4	5,4
	4	14,93	2,99	27,2	19,45	15,4	5,4
Mg ²⁺	1	2,57	0,312	17,7	10,7	2,9	7,6
	2	2,47	0,301	17,3	10,4	2,9	7,6
	3	2,44	0,298	17,1	10,3	2,9	7,6
	4	2,32	0,283	12,9	7,8	2,2	7,6
K ⁺	1	2,16	0,845	24,8	20,6	4,1	2,2
	2	2,01	0,786	24,4	20,3	3,9	2,2
	3	1,60	0,626	24,7	20,5	3,1	2,2
	4	1,32	0,516	28,9	24,0	2,2	2,2
Na ⁺	1	39,56	9,091	16,3	12,1	75,1	55,5
	2	32,77	7,537	14,1	10,5	71,8	55,5
	3	30,95	7,118	13,2	9,8	72,6	55,5
	4	14,71	3,383	8,4	6,2	54,6	55,5

Anlage 9 stellt einen Vergleich der austauschbaren Kationen (aK) Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ und Na⁺ zum Kationengesamtanteil, gegliedert in die vier Zerfallkurventypen, dar. Der Anteil für das jeweilige aK wurde in meq/100g gemessen und auf g/kg Probenmasse umgerechnet. Der Gehalt der einzelnen Kationen wurde durch Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelt und ebenfalls in g/kg Probenmasse umgerechnet. In der vorletzten Spalte wird das Verhältnis der austauschbaren Kationen zum Gesamtkationen-gehalt angegeben. Die letzte Spalte gibt jeweils den theoretischen Mittelwert des Verhältnisses der Kationen nach Literaturangaben an (MARCHIG 1973, DIETRICH 1981).

Bestimmung der optimalen Wertungsfaktoren f_x für die Berechnung der Gesamtbindungsstärke M aus den Einzelbindungstypen (V_{SiO_2} , K_{Zem} , Na^+ , K^+ , C_{org}) bei linearer Korrelation gegen die Rangfolgenzahl F_{KT} des Zerfalls

$M (= f_1 \times V_{SiO_2} + f_2 \times K_{Zem} + f_3 \times Na^+_{ak} + f_4 \times K^+_{ak} - f_5 \times C_{org}) : F_{KT}$						
Var.	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5	Korrelationskoeffizient r
	1,00	1,00	30,00	400,00	5,00	- 0,816875
f_3, f_4, f_5	1,00	1,00	20,00	200,00	2,50	- 0,818589
f_3	1,00	1,00	30,00	200,00	2,50	- 0,790768
f_3	1,00	1,00	15,00	200,00	2,50	- 0,827713
f_3	1,00	1,00	10,00	200,00	2,50	- 0,830398
f_3	1,00	1,00	6,00	200,00	2,50	- 0,824272
f_3	1,00	1,00	7,50	200,00	2,50	- 0,827693
f_3, f_4	1,00	1,00	10,00	100,00	2,50	- 0,798
f_4	1,00	1,00	10,00	300,00	2,50	- 0,837765
f_4	1,00	1,00	10,00	400,00	2,50	- 0,832617
f_4	1,00	1,00	10,00	352,00	2,50	- 0,8361
f_4	1,00	1,00	10,00	320,00	2,50	- 0,8374
f_4, f_5	1,00	1,00	10,00	300,00	0,50	- 0,8339
f_5	1,00	1,00	10,00	300,00	1,25	- 0,83561
f_5	1,00	1,00	10,00	300,00	1,50	- 0,836103
f_5	1,00	1,00	10,00	300,00	1,75	- 0,836568
f_5	1,00	1,00	10,00	300,00	2,00	- 0,837239
f_5	1,00	1,00	10,00	300,00	3,00	- 0,838425
f_5	1,00	1,00	10,00	300,00	3,50	- 0,838978
f_5	1,00	1,00	10,00	300,00	5,00	- 0,840037
f_5	1,00	1,00	10,00	300,00	10,00	- 0,838819
f_5	1,00	1,00	10,00	300,00	7,50	- 0,840139
f_5	1,00	1,00	10,00	300,00	8,75	- 0,839
f_5	1,00	1,00	10,00	300,00	6,25	- 0,84030
f_2	1,00	2,00	10,00	300,00	6,25	- 0,8167
f_2	1,00	0,50	10,00	300,00	6,25	- 0,840371
f_2	1,00	0,25	10,00	300,00	6,25	- 0,833
f_2	1,00	0,75	10,00	300,00	6,25	- 0,8415
f_1, f_2	0,50	0,75	10,00	300,00	6,25	- 0,8360
f_1	2,00	0,75	10,00	300,00	6,25	- 0,8298
f_1	0,75	0,75	10,00	300,00	6,25	- 0,8404
f_1	1,00	0,75	10,00	300,00	6,25	- 0,830468
f_2, f_3, f_4, f_5	1,00	1,00	12,00	200,00	2,50	- 0,829747
f_3	1,00	1,00	10,00	200,00	2,50	- 0,829453
f_3	1,00	1,00	13,50	200,00	2,50	- 0,7939127
f_3	1,00	1,00	00,00	200,00	2,50	- 0,724564
f_3, f_4	1,00	1,00	10,00	000,00	2,50	- 0,780398
f_4	1,00	1,00	10,00	200,00	2,50	- 0,835506
f_4	1,00	1,00	10,00	240,00	2,50	- 0,836315
f_4	1,00	1,00	10,00	280,00	2,50	- 0,837606
f_4	1,00	1,00	10,00	300,00	6,50	- 0,840343
f_5	1,00	1,00	10,00	300,00	6,00	- 0,840315
f_2, f_3	1,00	0,70	12,00	300,00	6,50	- 0,841202
f_2, f_5	1,00	0,80	12,00	300,00	6,50	- 0,841572
f_2	1,00	0,75	12,00	300,00	6,50	- 0,841459
f_1	1,25	0,75	12,00	300,00	6,50	- 0,841011
f_1, f_5	1,10	0,75	12,00	300,00	6,50	- 0,841516
f_1	1,20	0,75	12,00	300,00	6,50	- 0,841253
f_2, f_3, f_4, f_5	1,50	1,00	10,00	200,00	2,50	- 0,7910
f_1	0,50	1,00	10,00	200,00	2,50	- 0,78462

Verzeichnis der Gesteinsproben

Lfd.Nr.	S.Nr.	Tiefe m u. GOK	Prob.art	Stratigraphie	TK	R-Wert	H-Wert
1	107	4,5	Bohrkern	Mittelalb	3829	44 0242	57 8536
2	126	7,5	"	"	"		
3	127	10,5	"	"	"		
4	128	13,5	"	"	"		
5	129	16,5	"	"	"		
6	130	19,5	"	"	"		
7	108	22,5	"	"	"		
8	---	25,5	"	"	"		
9	109	28,5	"	"	"		
10	110	31,5	"	"	"		
11	111	34,5	"	Unteralb	"		
12	131	37,5	"	"	"		
13	112	40,5	"	"	"		
14	100	43,5	"	"	"		
15	101	46,5	"	"	"		
16	113	49,5	"	"	"		
17	132	52,5	"	"	"		
18	133	55,5	"	"	"		
19	114	58,5	"	"	"		
20	102	61,5	"	"	"		
21	103	64,5	"	"	"		
22	134	67,5	"	"	"		
23	135	70,5	"	"	"		
24	104	4,5	Bohrkern	Mittelalb	3829	44 0265	57 8538
25	115	7,5	"	Unteralb	"		
26	116	10,5	"	"	"		
27	---	13,5	"	"	"		
28	---	16,5	"	"	"		
29	---	19,5	"	"	"		
30	105	22,5	"	"	"		
31	117	25,5	"	"	"		
32	118	28,5	"	"	"		
33	---	31,5	"	"	"		
34	---	34,5	"	"	"		
35	119	37,5	"	"	"		
36	120	40,5	"	"	"		
37	---	43,5	"	"	"		

Verzeichnis der Abkürzungen

Lfd.Nr.	laufende Nummer
S.Nr.	Sondernummer für statistische Auswertung
(=KT-Nr.)	nach "Kurventypen" (s. Kap. 4.)
TK	Topographische Karte 1:25 000
R-Wert	Rechtswert
H-Wert	Hochwert

Lebenslauf

Name: Joseph Mederer

geboren: 19.10.1953 in Fürstenfeldbruck/Bayern

Eltern: Josef Mederer (Sparkassenoberamtsrat)
Hedwig Mederer geb. Klab (Hausfrau)

Familienstand: verheiratet mit Birgid Auhofer-Mederer
(Diplomgeologin)

Schulbildung: 1960 - 1964 Volksschule Gröbenzell b.München
1964 - 1974 mathematisch-naturwissenschaftliches
Rupprecht-Gymnasium in München
Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

Bundeswehr: 1.7.1974 - 30.6.1976

Studium: 1976 - 1982 Studium der Geologie/Paläontologie
an der Geowissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität
in München
Abschluß: Diplom im Juni 1982

Berufliche Tätigkeit: 1982 - März 1983 freier Mitarbeiter der
Landesanstalt für Bodenkultur und
Pflanzenbau, München
seit 1.4.1983 Wissenschaftlicher Angestellter des
Niedersächsischen Landesamtes für
Bodenforschung, Hannover

